

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

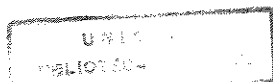
RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO A PARTIR DE EFLUENTE
INDUSTRIAL DO MINÉRIO DE ZINCO

Jeaneth dos Santos Benedetto

Orientador Prof. Dr Elias Basile Tambourgi

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos
exigidos para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

Maio de 1999
Campinas - São Paulo - Brasil



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	210N Camp
V.	Ex.
T. MRO BC/	38455
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	24/08/99
N.º CPD	

CM-00125589-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B434r Benedetto, Jeaneth dos Santos
Recuperação de índio a partir de efluente industrial do
minério de zinco. / Jeaneth dos Santos Benedetto.--
Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Tecnologia mineral. 2. Resíduos industriais –
Aspectos ambientais. I. Tambourgi, Elias Basile. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado , defendida por Jeaneth dos Santos Benedetto, em 28 de maio de 1999
e aprovada pela banca constituída pelos seguintes doutores:



Dr. Elias Basile Tambourgi
UNICAMP-FEQ-DESQ



Dra. Maria Lúcia Magalhães de Oliveira
CDTN/CNEN



Dr. Carlos Ernando da Silva
CDTN/CNEN



Dra Ana Maria Frattini Fileti
UNICAMP/FEQ/DESQ



Dr. Roger Josef Zemp
UNICAMP/FEQ/DESQ

Esta versão corresponde a final da tese de Doutorado , defendida por
Jeaneth dos Santos Benedetto , em 28 de maio de 1999.



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi- orientador

À minha Mãe Eunice

AGRADECIMENTOS

A Deus, razão única de nossa existência, sabedoria e ciência, agradeço pela vitória.

Agradeço também a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho fosse realizado e em especial:

ao Professor Doutor Elias Basile Tambourgi e ao Doutor Paulo de Carvalho Tofani, pela orientação, amizade e apoio prestados durante a realização desta pesquisa;

à Engenheira Maria Lúcia Magalhães de Oliveira pela revisão criteriosa e valiosas sugestões, sem as quais esse trabalho não teria sido possível;

aos técnicos Eugênio Miranda de Oliveira, Marcos Antônio Evangelista e Raquel Maia Mingote pelo apoio no desenvolvimento dos trabalhos experimentais;

aos técnicos Luiz Carlos da Silva, José dos Santos Jorge Pereira e Liliane Pacheco Tavares pelo desenvolvimento e realização das análises químicas;

ao químico Carlos Antônio de Moraes e à engenheira Marília Camargos Botelho pelas valiosas sugestões;

à Engenheira Solange Vaz Coelho pela amizade e incentivo;

aos colegas Éder Anderson Souza de Oliveira e Maria Aparecida Cardoso Chaves pela elaboração das figuras e contribuição nos trabalhos de digitação;

à minha família pela paciência, carinho e incentivo constantes;

ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN - pelos recursos materiais e financeiros e pela liberação concedida durante a redação deste trabalho;

à Companhia Paraibuna de Metais (CPM) pelo interesse, apoio e participação efetiva nas discussões técnicas;

ao PADCT III pelo apoio financeiro concedido.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - REVISÃO DA LITERATURA.....	6
II.1. INTRODUÇÃO.....	7
II.2. ÍNDIO.....	7
II.2.1. Propriedades Físicas e Químicas do Índio.....	8
II.2.2. Aplicação.....	9
II.2.3. Aspectos Econômicos.....	11
II.2.4. Principais Produtores.....	12
II.2.5. Principal Interferente: O Ferro.....	12
II.3. TECNOLOGIA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.....	13
II.3.1. Extratante, Diluente e Modificador.....	14
II.3.2. Equilíbrio na Extração.....	17
II.3.3. Tipos de Agentes de Extração.....	18
II.3.3.1. Agentes de extração que envolvem a formação de compostos.....	18
II.3.3.2. Agentes de extração por solvatação.....	19
II.3.3.3. Agentes de extração envolvendo associação iônica.....	19

II.3.4. Tipos de Processos e Equipamentos.....	20
II.4. RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO.....	23
II.4.1. Processo de Recuperação de Índio a partir do Sulfato de Chumbo.....	23
II.4.2. Processo de Recuperação de Índio a partir do Chumbo Bruto..	25
II.4.3. Processo de Recuperação de Índio a partir da Esfalerita.....	26
II.4.4. Processo de Recuperação de Índio a partir da Escória de Estanho.....	28
II.4.5. Avanços na Tecnologia de Recuperação de Índio.....	28
II.4.6. Aplicação da Extração por Solvente na Recuperação de Índio.	32
II.4.7. Eletrorefino de Índio.....	42
II.4.8. Ferro: Principal Interferente na Recuperação de Índio.....	43
II.5. DESCRIÇÃO DO PROCESSO HIDROMETALÚRGICO DA COMPANHIA PARAIBUNA DE METAIS.....	44
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
III.1. INTRODUÇÃO.....	49
III.2. CARACTERIZAÇÃO E ORIGEM DA AMOSTRA.....	50
III.3. REAGENTES.....	52
III.4. ENSAIOS DESCONTÍNUOS.....	52
III.4.1. Redução do Ferro.....	53
III.4.2. Precipitação do Índio.....	53
III.4.3. Solubilização do Precipitado.....	54
III.4.4. Extração de Índio.....	54
III.4.5. Reextração de Índio.....	55

III.4.6. Redução e Precipitação Final de Índio.....	56
III.5. ENSAIOS CONTÍNUOS.....	56
III.5.1. Bateria de Misturadores-Decantadores.....	56
III.5.2. Sistema de Bombeamento.....	57
III.5.3. Amostragem.....	58
III.5.4. Controle de Vazões.....	58
III.6. METODOLOGIA ANALÍTICA.....	58
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO – SOLUÇÃO SINTÉTICA.....	60
IV.1. INTRODUÇÃO.....	61
IV.2. RECUPERAÇÃO DE METAIS RAROS COM UM NOVO EXTRATANTE ORGANOFOSFOROSO.....	61
IV.3. COMPARAÇÃO DE EXTRATANTES PARA SEPARAÇÃO DE GÁLIO E ÍNDIO.	62
IV.4. RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO E GALIO DE SOLUÇÃO SULFÚRICA.....	63
IV.5. SEPARAÇÃO DE ÍNDIO E FERRO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.....	63
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO - SOLUÇÃO REAL.....	65
V.1. INTRODUÇÃO.....	66
V.2. REDUÇÃO DO FERRO.....	68

V.3. PRIMEIRA ETAPA DE PRECIPITAÇÃO DE ÍNDIO.....	74
V.3.1. Separação Índio-Ferro, Base Teórica.....	74
V.3.2. Estudo de Variáveis.....	76
V.4. SOLUBILIZAÇÃO DO PRECIPITADO.....	79
V.5. EXTRAÇÃO DO ÍNDIO.....	80
V.6. REEXTRAÇÃO DO ÍNDIO.....	86
V.7. ENSAIOS CONTÍNUOS.....	90
V.7.1. Preparação e Caracterização da Amostra Aquosa de Alimentação.....	91
V.7.2. Planejamento dos Experimentos.....	93
V.7.3. Cálculo das Vazões de Alimentação e Tempos de Residência.....	94
V.7.4. Discussão dos Resultados.....	96
V.7.5. Segunda Etapa de Precipitação do Índio.....	100
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
ANEXO I – ARTIGOS PUBLICADOS.....	112
ANEXO II – CONDIÇÕES E RESULTADOS DOS TESTES CONTÍNUOS.....	138

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 - Extração em contra-corrente para 3 estágios.....	21
Figura II.2 – Diagrama esquemático do Processo da CPM.....	46
Figura III.1 – Fluxograma esquemático do processo industrial da CPM com identificação do ponto de amostragem..	51
Figura III.2 - Instalação micro piloto de extração e reextração.....	57
Figura III.3 - Espectro de energia de raios X da amostra de alimentação.....	58
Figura V.1 – Fluxograma geral do processo de separação de índio.....	67
Figura V.2 - Influência da temperatura na redução de ferro.....	69
Figura V.3 – Influência do tempo de reação na redução do ferro.....	70
Figura V.4 - Influência do tempo de reação na redução de ferro e precipitação do cobre.....	72
Figura V.5 - Influência da quantidade de ZnS na redução do ferro e precipitação do cobre.....	73
Figura V.6 – Diagrama Eh-pH para o índio.....	74
Figura V.7 - Diagrama Eh-pH para o ferro.....	74
Figura V.8 - Influência do pH na precipitação de índio e ferro.....	77
Figura V.9 - Influência da temperatura precipitação de cobre, zinco e ferro....	78
Figura V.10 - Influência do tempo de sedimentação na precipitação de cobre, zinco e ferro.....	79

Figura V.11 - Influência da concentração de D2EHPA na extração de índio e ferro.....	82
Figura V.12 - Influência da acidez da solução de alimentação na extração de índio e ferro.....	83
Figura V. 13 - Cinética de extração de índio e ferro com D2EHPA.....	84
Figura V.14 - Isotermas de equilíbrio de extração de índio com D2EHPA 2,5 % e 5 %.....	85
Figura V.15 - Isoterma de equilíbrio de extração de índio com D2EHPA 2,5 %	86
Figura V.16 - Influência da acidez na reextração de índio e ferro com H_2SO_4 e HCl.....	87
Figura V.17 - Isotermas de Equilíbrio de Reextração de Índio com H_2SO_4 2,0 e 3,0 mol/L.....	89
Figura V.18 - Curva de Equilíbrio de Reextração de Índio com H_2SO_4 3,0 mol/L.	89
Figura V.19 – Fluxograma esquemático do processo contínuo de extração e reextração de índio.....	91
Figura V.20 – Perfil de concentração de índio na fase aquosa dos estágios de extração e reextração da corrida C3.....	99
Figura V.11 – Balanço de massa e metalúrgico do processo – Corrida C3.....	101
Figura V.20 – Evolução dos níveis de concentração de índio nas diversas etapas do circuito.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 - Índio – Aplicações e Consumo.....	11
Tabela II.2 - Produção mundial de índio em 1996.....	12
Tabela II.3 – Macroconstituintes do concentrado de zinco.....	44
Tabela II.4 – Análise típica do calcinado e dos principais subprodutos e resíduos da lixiviação.....	47
Tabela III.1 - Caracterização da amostra de alimentação.....	50
Tabela V.1 - Influência da Temperatura na Redução de Ferro.....	68
Tabela V.2 - Influência do tempo de reação na redução do ferro.....	70
Tabela V.3 - Influência do tempo de reação na redução de ferro e precipitação do cobre.....	71
Tabela V.4 - Influência da quantidade de ZnS na redução do ferro e recipitação do cobre.....	72
Tabela V.5 - Influência do pH na precipitação de índio e ferro.....	76
Tabela V.6 - Influência da temperatura na precipitação de cobre, zinco e ferro.....	77
Tabela V.7 - Influência do tempo de sedimentação na precipitação de cobre, zinco e ferro.....	78
Tabela V.8 - Caracterização da Solução Alimentação para Etapa de Extração por Solvente.....	80

Tabela V.9 - Influência da concentração de D2EHPA na extração de índio e ferro.....	81
Tabela V.10 - Influência da acidez da solução de alimentação na extração de índio e ferro.....	82
Tabela V.11 - Cinética de extração de índio e ferro com D2EHPA.....	82
Tabela V.12 - Influência da acidez na reextração de índio e ferro com H ₂ SO ₄ e HCl.....	87
Tabela V.13 - Dados de Equilíbrio de Reextração de Índio com H ₂ SO ₄	88
Tabela V.14 - Condições operacionais para “start up” da unidade contínua....	90
Tabela V.15 - Caracterização da solução aquosa de alimentação da etapa de extração por solventes.....	92
Tabela V.16 - Condições operacionais dos ensaios contínuos.....	94
Tabela V.17 - Resultados experimentais obtidos nos ensaios contínuos.....	97
Tabela V.18 - Caracterização do efluente aquoso da etapa de extração.....	97

RESUMO

O índio é um elemento estrategicamente importante. De forma similar a outros metais raros, o índio concentra-se como subproduto da recuperação de outros metais base, principalmente chumbo e zinco. Esse metal encontra-se mais freqüentemente associado ao zinco sendo portanto comercialmente recuperado a partir dos resíduos ou fumos do tratamento do minério de zinco.

O Brasil não dispõe de tecnologia para a sua separação e purificação e, portanto, grande parte do índio permanece nas bacias de rejeito do processamento hidrometalúrgico de zinco.

O trabalho consistiu de um estudo experimental para definição de um processo de recuperação de índio a partir do efluente da etapa de lixiviação neutra do processamento hidrometalúrgico do concentrado de zinco. Este licor apresenta elevado teor de zinco, ferro, cobre e demais contaminantes presentes no minério e a concentração de índio é cerca de 80 mg/L, bem inferior aos demais elementos. A pesquisa foi realizada em laboratório e, posteriormente o fluxograma de processo foi comprovado através de ensaios contínuos em uma unidade micro piloto.

Foram definidas cinco etapas básicas de processo, quais sejam: redução do ferro, precipitação seletiva do índio, solubilização do precipitado, separação do índio através da técnica de extração por solventes e precipitação do concentrado final. Foi possível obter um concentrado com teor de índio da ordem de 80% e recuperação praticamente total. Após um ciclo de purificação, este concentrado poderá ser alimentado na etapa de eletrólise para recuperação final do metal.

ABSTRACT

Indium is a strategically important element. In common with many of the rare metals, indium becomes concentrated in various by-products during recovery of other metals, principally lead and zinc. Indium is most frequently associated with zinc and, as results, is recovered commercially from zinc residues and smelter slags. At the present time these by-products constitute the only commercial sources of indium.

This work presents an indium recovery study from sulfuric liquor generated during the hydrometallurgical processing of zinc. The goal of this research is to define a process to obtain an indium concentrate ranging into the industrial specifications for further use. The main steps of this process were studied. On the first, indium was precipitate with a small part of the iron to generate a solution with a lower Fe/In ratio. After that, this solution was fed into the solvent extraction experimental unit for the indium recovery followed by its purification.

A study of the main parameters of the process was conducted for the steps: iron reduction, indium precipitation, precipitate solubilization, solvent extraction, stripping of indium followed by another selective indium precipitation step. This product after solubilization allowed a better separation of these metals on the solvent extraction process, using D2EHPA as the extracting reagent. The indium was extracted selectively by this extractant.

According to the experimental results, it was possible to obtain a concentrate with an indium grade of 80%. The indium recovery in the product was nearly 100%. The final precipitate presented the Fe/In ratio reduced more than a thousand times of the feeding.

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

O índio é um metal branco prateado, macio, dúctil, maleável e cristalino. Possui propriedades altamente plásticas, que são conservadas em temperaturas criogênicas. Resiste a uma intensa deformação sob compressão sem se romper, é facilmente soldado a frio, e como o estanho, emite um som ao ser curvado. De forma geral, a adição de índio em ligas metálicas, mesmo em pequenas concentrações, aumenta a resistência à corrosão e a dureza dos materiais, melhorando significativamente suas propriedades físicas. Além disto, reduz significativamente o ponto de ebulição da liga [Habashi, 1997].

Devido às suas propriedades específicas o índio tem sido utilizado como matéria-prima em diversos ramos da indústria e em especial nos equipamentos eletrônicos [Mills, 1990]. Está presente em solda eletrônica, ligas para fusíveis e odontológicas, motores, selos e juntas de vedação para aplicações criogênicas e à vácuo, ânodos de sacrifício, células secas, baterias alcalinas, barras de controle de reatores nucleares, rolamentos para máquinas de alto desempenho, telas coloridas de computadores, lâmpadas de sódio de baixa pressão, vidros arquitetônicos e portas de forno.

Os significativos avanços da indústria eletrônica e de informática, têm tornado o índio um elemento de grande interesse econômico. Em março de 1999, lingotes de índio eram comercializados no valor médio de US\$200/kg.

Embora o consumo de índio tenha crescido nos últimos anos, minerais ricos neste metal são pouco abundantes. Normalmente encontra-se largamente distribuído em concentrações usualmente inferiores a 0,1%, associadas a outros metais, principalmente zinco, mas também ao chumbo, estanho, tungstênio e ferro. Apresenta-se freqüentemente na esfalerita (ZnS , fonte também de gálio) e na calcopirita, que está associada à esfalerita (CuFeS_2 , presença de ferro). O teor característico de índio presente nestes dois minerais é de 0 a 100 ppm

Durante os processos de recuperação dos metais aos quais encontra-se associado, o índio concentra-se em subprodutos tais como, cinzas, escórias, resíduos e junto com metais intermediários. Em função disto, a produção de índio depende basicamente da demanda dos metais aos quais está associado [Hunt,1959]. Vários países da Europa, Japão, Canadá, Peru, e China recuperam e comercializam este metal de elevado valor agregado a partir desses resíduos. O Brasil não dispõe de tecnologia para a sua separação e purificação e, portanto grande parte do índio permanece nas bacias de rejeito do processamento hidrometalúrgico de zinco. Os principais países produtores de índio são: França, Bélgica, Itália, Canadá , União Soviética, China e Peru e os maiores consumidores deste metal a nível mundial são o Japão e os Estados Unidos [Neves,1998].

Considerando que o índio é recuperado somente a partir dos rejeitos do processamento de outros metais, torna-se necessário separá-lo de pequenas quantidades de outros elementos, exigindo técnicas desenvolvidas especificamente para este fim. Além disto, a maioria das aplicação do índio requer um nível de pureza superior a 99,5%. Dentre as diversas técnicas que têm sido testadas, a extração por solvente tem apresentado resultados satisfatórios.

A técnica de extração por solventes tem sido amplamente empregada no tratamento hidrometalúrgico de soluções aquosas para a separação e a recuperação de metais presentes nestas soluções. Essa técnica apresenta muitas vantagens e, no caso da purificação de metais, serve para a eliminação de impurezas, concentração de metal ou metais desejados até um ponto em que o processamento posterior mostra-se rentável e para a conversão do metal a formas que simplifiquem sua recuperação posterior. Do ponto de vista operacional, por tratar-se de um circuito de líquidos é de fácil manipulação e permite processar grandes volumes.

Visando desenvolver o processo para aproveitamento do índio contido no efluente da etapa de lixiviação neutra do processamento hidrometalúrgico do concentrado de zinco da Companhia Paraibuna de Metais – CPM, em Juiz de Fora,

Minas Gerais, utilizando a tecnologia de extração por solventes, foi solicitado e aprovado junto ao PADCT o financiamento de um projeto de pesquisa. Este licor apresenta elevado teor de zinco, ferro, cobre e demais contaminantes presentes no minério e a concentração de índio é cerca de 80 mg/L, bem inferior aos demais elementos. O projeto consiste de um estudo experimental em escala de laboratório e micro piloto, envolvendo três rotas de processo com perspectivas de aplicação, e comprovação em uma unidade piloto de maior porte a ser instalada junto à unidade industrial da CPM. Após definição da viabilidade técnica do processo, será feito o estudo de viabilidade econômica visando sua possível implementação, abrindo perspectivas para redução de impacto ambiental, com retorno econômico favorável.

Nesta investigação propõe-se estudar uma das rotas consideradas promissoras consistindo basicamente das etapas de redução do ferro, precipitação do índio com mínimo teor de impurezas, solubilização do precipitado, separação seletiva do índio através da técnica de extração por solventes e precipitação final do índio.

Os principais desafios enfrentados consistem em:

- minimização das perdas de zinco, cobre e outros subprodutos presentes neste licor em elevadas concentrações e que acompanham o índio em algumas etapas do processo;
- significativa redução do número de etapas de processamento quando comparado aos circuitos industriais utilizados para o mesmo fim;
- manutenção do meio sulfúrico, o que irá acarretar grandes vantagens ao circuito industrial da CPM. Essas vantagens se referem à utilização do ácido sulfúrico produzido no próprio processo e aos níveis mais baixos de atividade corrosiva deste ácido em relação ao meio clorídrico, que é usualmente utilizado.

Inicialmente serão revisadas as propriedades físicas e químicas do índio, suas aplicações e os principais aspectos da tecnologia de extração por solventes. Em seguida serão apresentados os estudos realizados para definição do fluxograma de separação deste metal a partir de soluções sintéticas e de soluções reais em escala de laboratório. Finalmente, este fluxograma é comprovado em escala micro piloto.

Com a definição do fluxograma de processo e sua comprovação em testes contínuos, será possível dimensionar uma unidade piloto de maior porte para produção de concentrado de índio que, após um ciclo de purificação utilizando o processo de extração por solventes e a metodologia já desenvolvida, poderá ser alimentado na etapa de eletrólise para recuperação final do metal.

Os resultados deste trabalho constituirão um avanço significativo no aproveitamento de índio, subproduto do processamento hidrometalúrgico do concentrado de zinco, que vem sendo descartado, significando perdas econômicas. Além disto, a utilização da técnica de extração por solventes, com vasta aplicação em outros países e ainda incipiente no Brasil, representa uma elevada contribuição tecnológica uma vez que cria perspectivas para recuperação de outros metais de elevado valor agregado e redução do impacto ambiental decorrente da deposição de metais pesados em bacias de rejeitos industriais.

CAPÍTULO II
REVISÃO DA LITERATURA

II.1. INTRODUÇÃO

Durante os processos de recuperação de zinco o índio concentra em subprodutos tais como, cinzas, escórias, resíduos e junto com metais intermediários. No processo de recuperação do zinco é produzido um resíduo sólido denominado jarosita ,composto a base de ferro, que contém o índio e o gálio. Este resíduo tem sido estocado em grandes bacias acarretando impacto ambiental significativo, custos de manutenção e a perda de metais de elevado valor agregado.

Neste sentido, o desenvolvimento de um processo de recuperação de índio a partir de rejeitos industriais é de fundamental importância, tendo em vista o aspecto inovador que esta tecnologia representa para o Brasil.

Neste capítulo serão revistos, sem intenção de esgotar o assunto, os principais aspectos relativos ao elemento índio, suas propriedades, aplicações, processos de obtenção, etc., e algumas informações sobre o ferro, principal contaminante no processo de separação do índio e sobre a Companhia Paraibuna de Metais para a qual o processo será investigado.

II.2. ÍNDIO

O Índio é o elemento de número atômico 49 e está situado na tabela periódica no grupo do alumínio, IIIA, juntamente com o boro, gálio e tálio.

Minerais ricos em índio são pouco abundantes. Normalmente este metal está largamente distribuído em pequenas quantidades em muitos minerais, na maioria dos quais sua concentração é inferior a 0,1%. Encontra-se presente na esfalerita (ZnS), fonte também de gálio, e na calcopirita (CuFeS_2), que está freqüentemente associada à esfalerita. A concentração deste elemento nestes dois minerais é da ordem de 0 a 100 ppm. [Kirk, Othmer, 1966]

De forma similar a outros metais raros, o índio é concentrado nos subprodutos da recuperação de outros metais, tais como zinco e chumbo, mais frequentemente associado ao zinco. Desta forma, sua recuperação é comercialmente realizada a partir dos resíduos do processamento destes metais e dos fumos de minérios sulfetados. Em função disto, a produção de índio depende basicamente da demanda dos metais aos quais está associado [Hunt, 1959].

Considerando que o índio é recuperado somente a partir dos rejeitos do processamento de outros metais, onde está presente em pequenas quantidades, torna-se necessário separá-lo de outros elementos em elevadas concentrações, exigindo técnicas desenvolvidas especificamente para este fim. Dentre as diversas técnicas que têm sido testadas a extração por solvente tem apresentado resultados satisfatórios.

II.2.1. Propriedades Físicas e Químicas do Índio

O índio é um metal cristalino, prateado, muito macio (mais do que o chumbo), flexível e maleável. O índio mantém sua elevada propriedade plástica à temperaturas criogênicas e pode ser deformado quase que indefinidamente sob compressão. Como outros metais, a natureza dos compostos de índio é uma função da valência, do tipo das ligações formadas, e do tamanho dos átomos ou íons envolvidos no composto. Desta forma, o índio possui propriedades similares as do alumínio, ferro e principalmente, do estanho, associado com os metais mais comuns [Mills, 1990].

Uma excelente revisão da eletroquímica deste elemento foi publicada por *Moeller & Hopkins, 1948*. A tendência do índio em formar ligações covalentes nos seus compostos, parece ser uma das propriedades mais importantes deste elemento que influencia no seu comportamento eletroquímico.

Segundo esses autores o refino eletrolítico usando índio solúvel no ânodo e cátodo de índio é uma prática convencional.

Muitas ligas com índio tem sido estudadas extensivamente. Em geral, a adição de pequenas quantidades de índio produz um efeito de dureza, durabilidade e aumenta a resistência à corrosão do metal ao qual está associado. A adição deste metal, mesmo em pequenas quantidades, reduz significativamente o ponto de ebulição da liga (1,45°C para cada 1,0% de Índio, para algumas ligas) [Fathi Habashi, 1997].

II.2.2. Aplicação

Segundo Mills, 1990 o índio é uma importante matéria-prima em equipamentos eletrônicos. Está presente em solda eletrônica, liga para fusíveis e odontológicas, motores, selos e juntas de vedação para aplicações criogênicas e à vácuo, ânodos de sacrifício, células secas, baterias alcalinas, barras de controle de reatores nucleares e rolamentos para máquinas de alta performance. Compostos de índio apresentam grandes aplicações, como por exemplo: óxido índio-estanho que é utilizado em telas coloridas de computadores, agendas eletrônicas, painéis com visores de toque, lâmpadas de sódio de baixa pressão, vidros arquitetônicos, portas de forno (aplicações como refletor de calor) .

Uma de suas maiores aplicações é na fabricação de rolamentos e para este fim o índio é utilizado na concentração padrão (99,97%). A adição de índio melhora a dureza, resistência a corrosão e as propriedades antigripantes. Estes rolamentos são aplicados em máquinas para aviões, veículos pesados e em especial para automóveis de alta performance.

O índio é um constituinte essencial para transistores de germânio. Uma grande variedade de transistores e retificadores a base de germânio e índio tem uso em vários tipos de serviços. Somado às suas propriedades eletrônicas, o índio possui duas características que o torna fundamental em suas aplicações:

- fácil mecanismo de ligação com o germânio a baixa temperatura (500 – 550 ° C.);
- é um metal macio e não provoca tensão após a etapa de fabricação da liga com germânio.

Um número grande de ligas contendo índio, que requerem um baixo ponto de ebulição, tem sido desenvolvidas para aplicações diversas. São produzidas sessenta ou mais sistemas de ligas: binárias, ternárias, quaternárias e até de cinco tipos diferentes de metais, nas quais um deles é o índio.

Uma aplicação importante do índio é na fabricação de selos de vedação vidro-vidro ou vidro-metal. É em particular utilizado nos sistemas de vedação de alto vácuo, que exige rápida desmontagem e elevadas temperaturas.

Soldas contendo índio também apresentam larga aplicação, em especial na indústria de transistores.

Na Tabela II.1, encontra-se uma síntese das principais aplicações deste metal e seu consumo por aplicação.

Tabela II.1 - Índio – Aplicações e Consumo

<i>USO</i>	<i>CONSUMO (t)</i>
Ligas de baixo ponto de fusão	12
Anéis	9
Ligas odontológicas	7
Reator nuclear	3,3
Lâmpadas de sódio de baixa pressão	4-5
Contatos elétricos	8
Baterias alcalinas (seca)	6,8
Fósforo	6
Semicondutores (Lasers, fotodetetores, circuitos integrados de Ga-As-In-P, In-P,	5
Infra vermelho de câmara de vídeo	3,5
Cristal líquido (display)	7

Fonte: *Fathi Habashi- Handbook of Extractive Metallurgy, volume III*

II.2.3. Aspectos Econômicos

Segundo *Neves, 1998, e Brewis, 1995* a forma básica do metal produzido, é em lingotes. É também comercializado nos vários moldes de fabricação, incluindo fios, chapas, pó, discos, esferas, anéis, etc. Devido a sua maciez, maleabilidade e baixo ponto de ebulição, o índio é um metal de fácil fabricação.

Em março de 1999, lingotes de índio eram comercializados no valor médio de US\$ 200/kg.

II.2.4. Principais Produtores

Os principais países produtores de índio são: França, Bélgica, Reino Unido, Japão, China, Comunidade dos Estados Independentes, Canadá e Peru. Na Tabela II.2 está apresentada a produção estimada de índio em 1997. Os maiores consumidores deste metal a nível mundial são o Japão e os Estados Unidos [Neves, 1998].

Tabela II.2 - Produção mundial de índio em 1996

PAÍS	COMPANHIA	PRODUÇÃO (t)
União Européia	Metaleurop (França)	75
	Union Minère (Bélgica)	
	Capper Pass (Reino Unido)	
Japão	Nippon Mining	35
	Sumitomo Metal Mining	
	Mitsui Mining & Smelting	
China	Huludao	30
	Zhuzhou	
	Yunnantin	
CES		30
Canadá	Falcombridge	25
	Cominco	
Peru	Centromin	2

Fonte: *Metals and Minerals annual review - 1998*

II.2.5. Principal Interferente: O Ferro

O Ferro, elemento de número atômico 26, está no grupo VIIIB da tabela periódica. Possui valências 3+ e 2+ e combina facilmente com outros elementos. É o principal interferente no processo de obtenção do índio, devido a sua elevada concentração na solução alimentação e sua similaridade química com o índio.

O Ferro é o quarto mais abundante elemento na crosta terrestre, sendo ultrapassado somente pelo alumínio, silício e oxigênio. Tem sido o metal mais importante desde o desenvolvimento da civilização até nos tempos atuais. Praticamente tudo a nossa volta é fabricado de ferro ou aço (liga essencialmente constituída de ferro) [Kirk & Othmer, 1966].

Ferro nativo é raramente encontrado, desde que este elemento combina facilmente com outros elementos, tais como oxigênio e enxofre. Óxido de ferro é a forma mais comumente encontrada na natureza (minérios de ferro). Em geral, estes óxidos de alta pureza são reduzidos a Fe a elevadas temperaturas e em seguida refinado, em forno siderúrgico, para fabricação de aço, sua maior aplicação.

Os minerais de ferro são numerosos e estão presentes na maioria dos solos e rochas. Entretanto, poucos minerais são fontes importantes de ferro. Os óxidos (magnetita, hematita, ilmenita e limonita) são comercialmente as classes de maior destaque, seguido pelos carbonatos, silicatos e sulfetos.

II.3. TECNOLOGIA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A recuperação de um ou mais elementos por extração por solventes baseia-se numa transferência seletiva dos elementos entre duas fases, aquosa e orgânica, de um sistema contínuo líquido-líquido em equilíbrio. Em geral, este sistema é constituído da fase aquosa que contém os elementos a serem recuperados e da fase orgânica que contém um líquido extrator.

O processo consiste em se fazer um contato entre a fase orgânica e a solução aquosa seguida da separação das duas fases líquidas resultantes. Um processo completo de extração incorpora outras operações como a reextração, para recuperação da espécie extraída, e a regeneração do líquido extrator [Ritcey, 1984].

A técnica de extração por solventes tem sido amplamente empregada no tratamento hidrometalúrgico de soluções aquosas para a separação e a recuperação de metais presentes nestas soluções. Sabe-se que no Brasil não há tradição no emprego desta técnica.

Como técnica de processo, a extração por solventes apresenta muitas vantagens e no caso da purificação de metais serve para a eliminação de impurezas, concentração de metal ou metais desejados até um ponto em que o processamento posterior mostra-se rentável e para a conversão do metal a formas que simplifiquem sua recuperação posterior. Do ponto de vista operacional, por tratar-se de um circuito de líquidos é de fácil manipulação e permite processar grandes volumes, apresentando ainda a possibilidade de incluir outras etapas intermediárias, como por exemplo a precipitação durante a etapa de reextração.

II.3.1. Extratante, Diluente e Modificador

O solvente é constituído da mistura de um agente de extração e um diluente. O agente de extração é conhecido como extratante. O extratante forma um complexo seletivo com o elemento de interesse a ser extraído. O líquido no qual é dissolvido é chamado diluente, que promove maior contato entre as duas fases [Ritcey, 1984].

O critério de seleção de um extratante inclui fatores, tais como, a eficiência e a seletividade de extração em relação à espécie de interesse, a eficiência e a seletividade na reextração, as características de separação de fase, as perdas por solubilidade em fase aquosa e o custo.

Dentre os parâmetros estruturais, que podem ser variados para se obter um extratante com um desempenho desejado, incluem estruturas ácidas ou neutras, contribuições estéricas ou eletrônicas dos substituintes, características hidrofílicas ou hidrofóbicas, substituintes ramificados e estabilidade eletrônica das ligações.

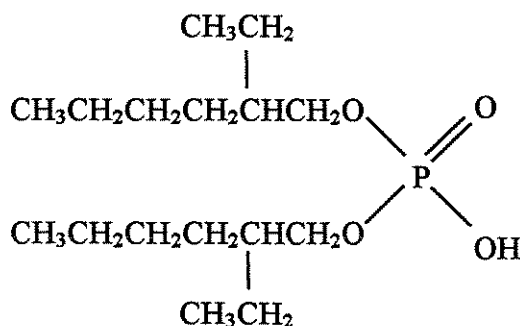
Em alguns casos, modificadores podem ser adicionados aos extratantes para melhorar o desempenho e diminuir problemas físicos, sem modificar sua estrutura.

A química dos organofosforados tem a versatilidade de possibilitar a síntetização de extratantes os quais satisfazem uma ampla faixa das propriedades requeridas. Embora vários produtos e propriedades estejam disponíveis, existe, ainda, potencial para maiores expansões nesta classe de extratantes, se forem desenvolvidas ou definidas novas necessidades [Byron, 1988].

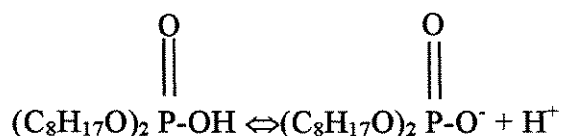
Este grupo inclui ésteres ortofosfóricos, ácidos fosfóricos, fosfônicos e fosfinicos e alguns compostos similares, contendo grupos polifuncionais. O mais versátil é o ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA).

D2EHPA tem sido chamado de extratante universal. Embora seja uma classificação muito forte, D2EHPA certamente está perto de ser. O uso deste reagente é datado de 1949. Tem sido utilizado comercialmente para a extração de vários metais, como urânio, cobalto, níquel, zinco, berílio, vanádio, gálio, índio, ítrio, terras raras e ainda outros metais [Albright & Wilson, 1988].

A estrutura química do D2EHPA pode ser apresentada como:



O mecanismo de extração, em níveis de acidez mais baixos é o do tipo troca iônica. O D2EHPA pode ser desprotonado para formar um ânion.

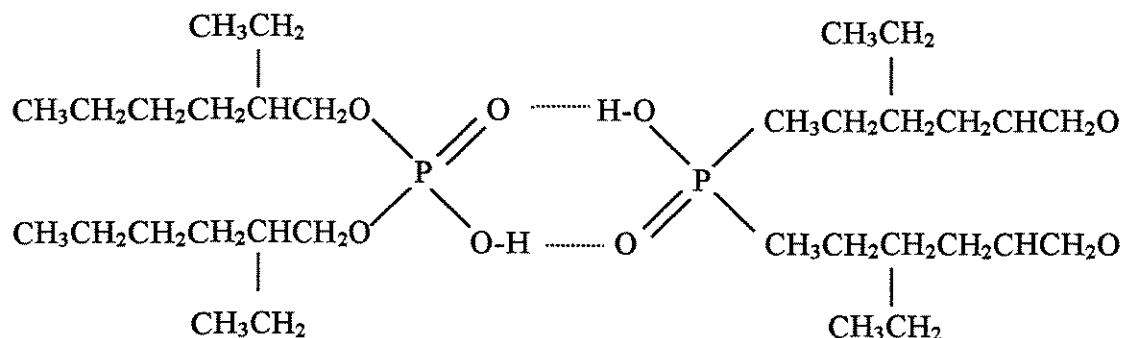


Este ânion hidrofóbico pode associar-se a um cátion na fase aquosa, sendo o quelante resultante solúvel em fase orgânica.

As vantagens de utilização deste extratante são:

- estabilidade química;
- geralmente apresenta boa cinética de extração;
- boas características de carregamento e reextração;
- baixa solubilidade na fase aquosa;
- versatilidade na extração de vários metais;
- disponível no mercado (importado e nacional).

Um fato que influencia desfavoravelmente a extração pelos organofosforados é a capacidade de se formar dímeros em solução. Certamente, D2EHPA em vários diluentes é dimerizado, tendo a estrutura:



O diluente tem como função dissolver o agente de extração, tanto livre como em forma de complexo metálico. Sua solubilidade em fase aquosa deve ser pequena para se evitar as perdas por dissolução. Pode ser um hidrocarboneto ou outra substância orgânica não miscível em água.

O modificador é adicionado ao solvente para aumentar a solubilidade do extratante ou de seus sais ou ainda da espécie extraída durante a extração ou reextração. É também usado para evitar a formação de emulsões [Ritcey, 1984].

II.3.2. Equilíbrio na Extração

Na extração, são colocadas em contato duas fases líquidas que não estão em equilíbrio entre si. Uma vez que o contato é estabelecido, o soluto difunde-se através do filme adjacente à interface da solução de alimentação para a fase do solvente, procurando atingir o estado de equilíbrio, medido através do coeficiente de distribuição [Treybal, 1988].

Durante a operação devem ser controlados alguns fatores, como por exemplo:

- as concentrações das diferentes espécies do sistema, metais, agentes de extração, pH;
- a relação entre os volumes das fases orgânicas e aquosas (O/A);

- formação de emulsões ou de uma terceira fase estável;
- as perdas dos agentes de extração por solubilidade na fase aquosa, evaporação, adsorção, por arraste ou degradação química.

O conhecimento de dados de equilíbrio é fundamental e pode ser determinado analiticamente após estabelecido o equilíbrio das duas fases. O método mais simples é misturar as duas fases num funil de separação por algum tempo e quantificar por meios analíticos convencionais. A temperatura pode ter um grande efeito na posição de equilíbrio, logo os dados devem ser obtidos sob condições isotérmicas.

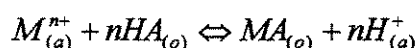
Para a avaliação do processo de extração, após a determinação dos dados de equilíbrio, são calculados os coeficientes de extração e os fatores de separação. O coeficiente de extração é a relação entre a concentração do elemento de interesse na fase orgânica e a concentração desse na fase aquosa. Fator de separação é a relação entre o coeficiente de extração de um elemento de interesse, A e o coeficiente de extração de outro elemento, B, presentes no mesmo processo.

II.3.3. Tipos de Agentes de Extração [Ritcey, 1984]

Os agentes de extração podem ser subdivididos em grupo de acordo com o mecanismo de extração:

II.3.3.1. Agentes de extração que envolvem a formação de compostos

Esses agentes incluem duas classes, classificadas como extratantes ácidos e quelatantes. Os extratantes ácidos extraem o metal através do mecanismo de troca catiônica, no qual o íon hidrogênio do extratante é substituído pelo íon do metal. Basicamente o processo ocorre da seguinte forma :



Os extratantes ácidos são reagentes orgânicos derivados de ácidos fosforosos (D2EHPA, por exemplo) e ácidos carboxílicos, muito utilizados comercialmente.

Os quelatantes são aqueles extratantes que contêm grupos doadores capazes de formar complexos bidentados com o íon metálico, tais como os do tipo LIX e KELEX.

II.3.3.2. Agentes de extração por solvatação

Se caracterizam pela presença de um átomo de oxigênio que compartilha um par de elétrons através dos quais se produz um mecanismo de solvatação. Há dois principais tipos de ligações: enlace através de um átomo de fósforo ($P=O$) ou um átomo de carbono ($C=O$).

É baseado na solvatação de moléculas neutras inorgânicas ou complexos formados pelo extratante (elétron doador). Por meio da solvatação a solubilidade da espécie inorgânica é aumentada. Nesta classe estão incluídos éter, éster, álcool e cetona. O óxido tributil fosfórico – TBP - é um exemplo com grande aplicação industrial.

II.3.3.3. Agentes de extração envolvendo associação iônica

Correspondem aos extratantes básicos, entre os quais se encontram as aminas de alto peso molecular, muito empregadas em extração líquido- líquido. O uso de aminas como extratante depende essencialmente da habilidade do íon metálico em formar espécies aniônicas, em fase aquosa, as quais são extraídas pelas aminas através de um processo de troca aniônica.

Uma grande aplicação desta classe de extratante é na separação e obtenção de ferro de elevada pureza. Muitas pesquisas tem sido conduzidas nesse sentido [Shmidt, 1971].

II.3.4. Tipos de Processos e Equipamentos

A extração pôr solventes pode dividir-se em extração descontínua ou contínua. A primeira é usada quando os coeficientes de distribuição são elevados, pois uma só etapa de extração é suficiente. Se o coeficiente de distribuição for pequeno, um processo contínuo é o mais adequado, já que a utilização de várias etapas sucessivas de extrações multiplica o efeito de separação. O essencial do processo consiste na mistura do solvente e da solução de alimentação em algum dispositivo de contato entre as fases. Em seguida a mistura resultante do contato das soluções é então separada em duas fases:

Extrato - solvente carregado que contém o soluto requerido no solvente adicionado;

Refinado - que é a solução da alimentação empobrecida do elemento de interesse.

Em processos descontínuos o equipamento envolvido é simplesmente um tipo de tanque agitado. A solução de alimentação e a fase orgânica são carregados no tanque agitado por um tempo determinado. O agitador é desligado e as duas fases separadas. Após a retirada do solvente carregado, o refinado obtido pode ser submetido a uma nova extração através da adição de uma nova quantidade de solvente. Ao final do processo, obtém-se o extrato e o refinado.

A extração contínua pode ser feita pôr um grande número de maneiras e equipamentos e o mais utilizado nos processos hidrometalúrgicos é o sistema em contra corrente com multiestágio.

Um novo aumento na eficiência de extração pode ser obtido pela operação em contra-corrente de uma série de unidades de misturadores-decantadores conforme representado na Figura II.1.

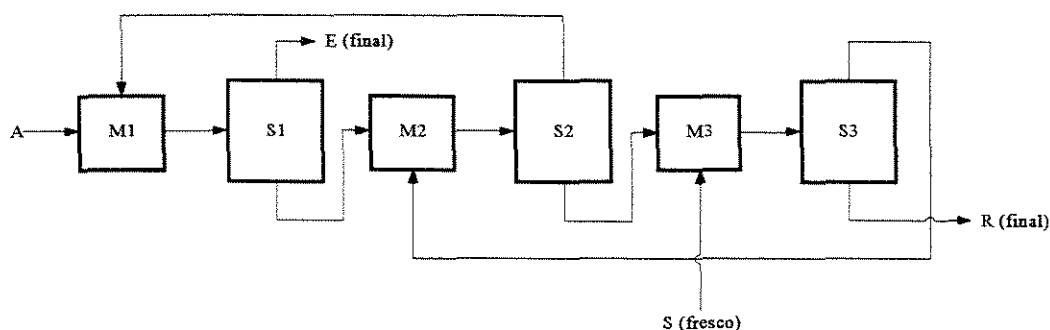


Figura II.1 - Extração em contra-corrente para 3 estágios

Os misturadores-decantadores consistem de uma câmara de mistura, onde as fases entram em contra-corrente e se dispersam por efeito da agitação, e pela câmara de decantação, de maior volume, onde se separam as fases. O tamanho da câmara de decantação irá garantir tempo suficiente para que se obtenha uma boa separação de fases.

Observa-se na Figura II.1 que o solvente (S) e alimentação (A) tomam direções opostas (em contra-corrente) e os fluxos de extrato (E) e refinado (R) passam continuamente nos misturadores-decantadores (M_n-S_n).

A série de misturadores-decantadores pode ser substituída, com o mesmo efeito, por um único equipamento. Pôr exemplo, uma coluna pulsada de pratos perfurados. Cada prato pode ser visto como um estágio simples de misturador-decantador. As colunas de extração requerem menos espaço e menos quantidade de solvente retido que nos misturadores-decantadores. As colunas agitadas são mais empregadas nas indústrias, comparando-se com as não agitadas, pois sua eficiência é maior.

Na extração diferencial em contra-corrente, uma das fases é dispersa e passada continuamente em contra-corrente na segunda fase não dispersa. Na teoria, qualquer uma das fases pode ser a dispersa, o solvente ou a solução. A fase mais densa é alimentada no topo da coluna de extração e a mais leve por baixo.

A seleção do tipo de extrator é complicada devido a grande variedade de contactores disponíveis e o extenso número de variáveis de projeto a serem especificadas (Pratt, 1954; Logsdaile et al, 1971; Hason, 1978; Reissinger et al, 1978). Blass et al (1986) verificaram que existe mais de 25 diferentes tipos de extratores em uso industrial.

Os extratores em estágios geralmente apresentam altas eficiências para cada um dos estágios e consequentemente um melhor “scale-up” pode ser obtido. Porém, como as fases devem ser separadas após atingir o equilíbrio, os compartimentos de decantação devem ser relativamente grandes.

Os extratores diferenciais são mais compactos e normalmente ocupam menos espaço, quando comparados com os extratores em estágios. Nestes equipamentos, o fluxo em contracorrente é processado em função da diferença de densidades entre os fluidos. Esta categoria de extratores pode ser dividida em três classes principais:

- extratores com apenas a ação da gravidade
- extratores mecanicamente agitados
- extratores agitados por pulsação

A descrição e os métodos de seleção de equipamentos são apresentados em várias publicações (Morello et al, 1950; Pratt, 1954; Von Berg, 1952; Laddha et al, 1976, Reissinger et al, 1978; Pratt, 1983(c), Lo et al, 1983; Schweitzer, 1988). Estes métodos são de grande importância na avaliação preliminar de equipamentos, entretanto uma seleção apropriada do tipo de equipamento requer um estudo detalhado das características do processo e a decisão final é baseada na viabilidade técnica e econômica, além de considerações sobre a segurança do processo (Baird, 1991).

Stichlmair (1980), Von Fisher et al (1983) e Pilhofer et al (1986) apresentaram em seus trabalhos uma comparação no desempenho da transferência de massa para diferentes tipos de equipamentos. As colunas de extração são geralmente mais apropriadas para o processamento de grandes volumes e elevado número de estágios teóricos do que a cascata de misturadores-decantadores.

II.4. RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO

Diversos métodos têm sido sugeridos ou usados para a extração de índio a partir de concentrados ou resíduos do processamento hidrometalúrgico do minério de zinco.

Algumas linhas básicas incluem a recuperação de índio a partir do circuito de concentração do chumbo ou estanho e do calcinado do minério de zinco sulfetado. Processos consistindo de repetitivas etapas de solubilização e precipitação eletrolítica são os mais tradicionalmente empregados. Entretanto, esses processos apresentam desvantagens em termos de recuperação global e complexidade. Processos mais recentes empregam a técnica de extração por solventes em algumas das etapas de concentração e purificação.

A Nippon Mining e a Metals Company tem uma capacidade de produção anual de índio de 30 t em sua refinaria e fundição Saganoseki. Recentemente, foi desenvolvido um novo processo de recuperação que consiste de lixiviação, extração por solventes e eletrorefino. O novo processo foi testado em uma planta piloto onde foram obtidos resultados satisfatórios.

O processo é dividido em quatro grupos de acordo com as diferentes características físicas e o conteúdo de impurezas na matéria-prima [Kazuhiro, 1995].

II.4.1. Processo de Recuperação de Índio a partir do Sulfato de Chumbo

Este processo consiste das seguintes etapas:

- a) lixiviação com ácido sulfúrico da lama de sulfato de chumbo, cujo conteúdo de índio é de 0,4-1,0%. Essa etapa visa a solubilização máxima do índio;

- b) filtração e neutralização do filtrado com NaOH a um pH 4-5. O índio precipita como hidróxido de índio, enquanto a maior parte de As, Zn e Cd permanecem em solução;
- c) lixiviação do hidróxido de índio com solução de NaOH, para uma maior remoção de impurezas, como o As.
- d) lixiviação do hidróxido de índio com ácido sulfúrico para extrair índio, e gaseificação da solução com NaSH para eliminar as impurezas, tais como As e Cd e sulfetos;
- e) cementação do índio no concentrado com pó de zinco resultando em um material esponjoso de índio, contendo cerca de 50 % In;
- f) dissolução deste pré concentrado de índio em uma solução de ácido clorídrico e gaseificação com H₂S para a remoção de impurezas remanescentes, como Pb, Cd, Sn e Tl. Estes são precipitados como sulfetos;
- g) cementação das impurezas ainda persistentes, como Sn; por exemplo;
- h) cementação do índio da solução purificada nas células de zinco resultando num material esponjoso de índio com 96 % de pureza;
- i) eletrorefino do material esponjoso refinado de índio no ânodo resultando em uma solução comercial de índio 4N.

Os resíduos sulfetados contém aproximadamente 15% do índio. Portanto, estes sulfetos são lixiviados com ácido clorídrico e o filtrado retorna para a etapa de neutralização, a fim de se aumentar a recuperação de índio.

II.4.2. Processo de Recuperação de Índio a partir do Chumbo Bruto

Este processo consiste das seguintes etapas:

- a) o chumbo bruto, contendo 1-2 % In, é tratado pelo método de Harris para a concentração de índio em espuma sódica;
- b) a espuma sódica é lixiviada com água para remoção de impurezas, tais como As e Sn;
- c) o resíduo é lixiviado com ácido sulfúrico para extração de índio;
- d) o índio no filtrado é cementado no pó de Zn como uma esponja de In;
- e) a esponja de índio é refinada a um grau comercial 4N através das mesmas etapas descritas para o processo de recuperação a partir do sulfato de chumbo.

Este processo consiste de várias etapas sendo muito complexo e poderia ser simplificado pela introdução da combinação dos processos de extração por solventes e etapas de eletrorecuperação.

Dois tipos de pré-tratamento para a solução lixiviada, visando evitar a geração de uma fase de lama no processo de extração por solventes, poderiam ser usados: a adição de íon fluoreto e a remoção de Sn por sulfonação. Uma desvantagem da adição de íons fluoreto é o ataque corrosivo e do segundo tratamento é o aumento de resíduos sulfetados a serem removidos no processo. Para a seleção do pré-tratamento mais adequado devem ser considerados estes fatores e os custos.

II.4.3. Processo de Recuperação de Índio a partir da Esfalerita

No processo desenvolvido por Anaconda Copper Mining Company [Doran,1940], o índio é recuperado a partir do calcinado de zinco ("roasted zinc blende") ou cinzas do óxido de zinco. Primeiro, o calcinado de zinco ou a cinza do óxido de zinco é lixiviado com ácido sulfúrico em pH moderado, dissolvendo a maior parte de zinco e deixando o índio no resíduo.

Numa segunda etapa, o índio é dissolvido do resíduo pela lixiviação com ácido sulfúrico (20-25 g/L H_2SO_4). Então, o índio é precipitado a partir da solução resultante pela adição de óxido de zinco e sulfeto de sódio. O índio precipitado é purificado pela lixiviação com hidróxido de sódio concentrado, lavando-se com água e com ácido sulfúrico diluído para a remoção de zinco. O resíduo purificado é dissolvido em ácido sulfúrico. Em seguida são precipitados os metais pesados com sulfeto de hidrogênio, sendo então o índio recuperado como um material esponjoso pela adição de zinco. A esponja de índio é fundida com hidróxido de sódio e transformada em barras. Como um caminho alternativo o material esponjoso de índio pode ser purificado pela adição de ácido clorídrico, adição de cloreto de bário para a remoção do sulfato e adição de sulfeto de hidrogênio para remoção de metais pesados. Após uma filtração, o índio é recuperado por eletrólise da solução purificada.

A extração de índio da esfalerita das jazidas de Rammelsberg e Bad Ground, na Alemanha, é descrita por Kleinert,1950. No refino de zinco, o índio permanece junto ao chumbo. Após a oxidação do resíduo de chumbo, o qual contém de 1 a 4 % de índio, este metal é lixiviado com ácido sulfúrico, que dissolve 88-97 % do índio que é recuperado pela adição de flocos de zinco fornecendo um material esponjoso bruto contendo 95 % de índio. O índio bruto é redissolvido em ácido sulfúrico. A solução resultante é, primeiro, purificada com lâminas de índio para a remoção de estanho e, segundo, com blocos de liga de zinco, contendo 1 % de In e 0,3 % de Cd para a remoção de tálio e cádmio. O

índio com uma pureza acima de 99,99 % é recuperado da solução purificada pela precipitação com lâminas de alumínio seguida de uma fundição com hidróxido de sódio e cianeto de sódio.

Na refinaria de zinco em Akita [Takayanagi, 1983], o índio é recuperado a partir do resíduo lixiviado (400 ppm In) e do concentrado de zinco (120 ppm In). O resíduo é ustulado e o produto sulfatado é lixiviado com ácido sulfúrico que dissolve cerca de 60 % de índio, resultando em uma solução contendo de 50-70 mg/L de índio. Esta solução é concentrada a um conteúdo de 2 g/L In pela neutralização dupla com carbonato de cálcio. A solução enriquecida é submetida ao processo de extração por solventes seguida de uma reextração com ácido clorídrico. A solução aquosa é concentrada a 20-30 g/L de índio. O índio é recuperado pela imersão de placas de alumínio na solução. O material de índio aderidos às placas é removido por fusão e lançados em ânodos. O metal índio de pureza 99,99 % é obtido por eletrorefino.

No circuito integrado da Cominco, de calcinação do chumbo e zinco, no Canadá, o índio e estanho acumulam nos resíduos (cinzas) do processo contínuo de queima [Milner, 1985]. A mistura de cinzas e as escórias contendo antimônio é fundida em um forno rotatório de chama direta. O arsênio é removido pela adição de sucatas de ferro e a liga residual de estanho-índio-antimônio-chumbo é lançada em ânodos e eletrolizada em solução de fluossilicato, resultando no cátodo uma solda (liga Sn-Pb) e uma lama no ânodo de índio-antimônio. As lamas são calcinadas juntamente com ácido sulfúrico. O índio é dissolvido de sulfato resultante pela lixiviação com água. O cobre é removido da solução de índio pela cementação em folhas de índio. Então, o índio é recuperado da solução como uma esponja pela adição de alumínio ou zinco. O material esponjoso de índio é fundido e eletrorefinado, o que resulta um índio de pureza de 99,99 %.

II.4.4. Processo de Recuperação de Índio a partir da Escória de Estanho

Na Capper Pass, a cloração do eletrorefinado de estanho resulta uma escória de cloreto de estanho contendo 2,7 % de índio. Primeiro, é feito um estágio de neutralização sendo precipitado a maior parte de estanho. O precipitado de um segundo estágio de neutralização é reciclado para a recuperação de índio. O índio é recuperado do filtrado como uma esponja pela cementação com zinco. O material esponjoso de 95 % de índio é eletrorefinado para fornecer no cátodo 99,5 % de índio, o qual é relançado ao ânodo para uma nova etapa de eletrorefino, no qual é produzido índio de 99,97 % de pureza [Halsall, 1982].

II.4.5. Avanços na Tecnologia de Recuperação de Índio

Em 1991, *Hoffmann* fez um estudo sobre os avanços na tecnologia da metalurgia extrativa de uma seleção de metais raros e preciosos. Os avanços referem-se, na maioria dos casos, aqueles de aplicação industrial. Embora uma categórica declaração de que todos os avanços originam de um incentivo econômico seja verdadeira, existem outras razões específicas, incluindo considerações ambientais e a recuperação do metal sem grandes perdas.

Para a recuperação de índio, *Hoffmann* examinou três fluxogramas: o primeiro, representa um procedimento passado; o segundo, uma recuperação praticada na operação de Oroya no Cerro de Pasco, no Peru, na década de 70; e por último, descreve a tecnologia usada em Kosaka na operação de Dowa, no Japão.

A respeito do procedimento anteriormente utilizado, diz que a solução de alimentação contendo índio é gerada pela lixiviação sulfúrica do pó de óxido de zinco impuro produzido pela fumaça da escória. O licor contém 0,5 0- 1 g/L de índio. A solução ácida é neutralizada em pH 5 - 6 para precipitar o óxido

hidratado de índio (15 - 20 % In) e, então, filtrada. O filtrado é reciclado para recuperação de zinco. A torta que contém índio é dissolvida mais uma vez em ácido sulfúrico e filtrada. Índio é precipitado pela segunda vez com amônia, filtrado, dissolvido novamente em ácido clorídrico e é injetado gás H_2S para precipitar cobre e arsênio. Após a remoção por filtração de sulfetos precipitados, índio é precipitado pela terceira vez, com hidróxido de amônio, de novo dissolvido em ácido clorídrico, aerado e filtrado para a remoção de sulfetos.

O filtrado final tem o pH ajustado em 2 - 3 e o metal bruto de índio é cementado usando-se zinco ou alumínio. Para uso comercial é requerida, na purificação, pelo menos uma dissolução e cementação adicional.

Portanto, a partir do processo descrito pode ser observada uma repetitiva solubilização e precipitação hidrolítica na purificação, incorrendo assim perdas de índio. As precipitações hidrolíticas são difíceis de se filtrarem e requerem lavagens extensivas, criando uma perda adicional de índio e fornecendo assim uma substancial quantidade de solução para reciclo. Finalmente, observou-se que o processo de purificação é comparativamente ineficiente, no qual pelo menos duas dissoluções e cementações são requeridas para se chegar a uma pureza aceitável.

No processo desenvolvido pela Cerro de Pasco, em Oroya, no Peru, o resíduo lixiviado do processamento do zinco é novamente lixiviado sob condições mais agressivas de acidez (120 g/L de ácido sulfúrico, 70 - 80° C) para solubilizar o índio.

O licor lixiviado, reduzido a uma concentração próxima de 20 g/L de ácido sulfúrico, é neutralizado a um pH 3 - 4 e tratado com pó de zinco resultando um precipitado de índio esponjoso de baixa pureza (5 - 10 %). O precipitado é primeiro repulpado em hidróxido de sódio junto com o licor removido da decantação e depois repulpado em ácido sulfúrico e filtrado, removendo assim a maior parte de arsênio e zinco no precipitado esponjoso de índio.

O precipitado é novamente dissolvido em ácido sulfúrico, a solução é filtrada, o pH ajustado a 2, com soda, e a solução é filtrada mais uma vez. O índio nesta solução, cerca de 10 g/L, é extraído com uma solução 20 % de ácido di(2-etilhexil) fosfórico em querosene. A reextração é realizada usando ácido clorídrico na razão de 6:1 de orgânico/aquoso. A solução aquosa, com o conteúdo próximo de 60 g/L, é diluída, seu pH ajustado com soda, é gaseificada com sulfeto de hidrogênio para reduzir as pequenas impurezas ainda existentes, e em seguida, esta solução é filtrada. Recupera-se índio desta solução por cementação utilizando-se lâminas de alumínio.

As vantagens deste processo incluem o uso de zinco como reagente para precipitação de índio; a eliminação de muitas etapas de dissolução e precipitação com a menor perda do metal e a inclusão da etapa de extração com o ácido di(2-etilhexil) fosfórico para a purificação e concentração da solução de índio.

Maiores avanços no processo da técnica de recuperação do índio são mostrados na operação de Dowa, em Kosaka, no Japão. A alimentação para a recuperação de índio é gerada pela lixiviação do calcinado de zinco. O filtrado lixiviado é parcialmente neutralizado com cal, a um valor de pH igual a 1, a lama é filtrada e o sulfato de cálcio é rejeitado. O filtrado é novamente neutralizado com cal, a um valor de pH igual a 4, precipitando o ferro que carrega consigo o índio. A solução gerada pela lixiviação sulfúrica desta torta é a solução de alimentação do processo de recuperação de índio.

Primeiro, a solução é gaseificada com sulfeto de hidrogênio para que possam ser precipitadas impurezas originadas dos metais pesados, como cobre, chumbo, prata e arsênio. O potencial de redox é ajustado e controlado entre 200 mV e 300 mV para se evitar que o índio precipite. Cal é adicionada para trazer a solução fortemente ácida a um valor de pH igual a 2 e filtra-se a lama. O sulfeto de hidrogênio fornecido à solução mantém o ferro na forma bivalente, portanto o ferro ainda está presente em solução após a filtração. O filtrado é,

então, tratado com hidróxido de amônio a pH igual a 3 - 3,5 para a precipitação parcial de alumínio. Aumentando o pH para 4 - 5 precipitaria todo o alumínio, mas poderia correr o risco de se perder uma quantidade substancial de índio.

Neste processo é interessante notar o uso de baixas concentrações de índio de forma a permitir uma purificação hidrolítica eficiente com baixas perdas do metal. Operar em baixas concentrações de índio, é possível pela capacidade do processo de extração por solventes em concentrar uma solução diluída a qualquer nível requerido. Em geral, o processo de extração por solventes permite seu uso quando o metal de interesse está em baixa concentração no processo de purificação. Permite uma redução ou a eliminação das perdas frequentes do metal como resultado da coprecipitação, quando o metal alvo está presente em alta concentração.

A solução com índio é contatada com ácido versático 10; o resultado da extração é de 90 - 93%. O orgânico é lavado com ácido clorídrico e, após a recuperação de gálio, é submetido a extração por solventes com TBP para a recuperação de índio. O ferro em solução deve ser mantido na forma bivalente para se evitar a coextração. O orgânico carregado é lavado com água, pois a solução de lavagem deve ser ajustada para pH 2,5 antes da cementação com zinco. O índio esponjoso é fundido, faz-se um fluxo que é lançado para os ânodos e eletrorefino. O índio é produzido com 99,99 % de pureza.

Comparando-se os processos prévios com os atuais, *Hoffmann* observou a utilização da extração por solventes na purificação e concentração dos metais selecionados. Este processo elimina as múltiplas precipitações e filtrações, permite o uso de baixas concentrações do metal de interesse durante a purificação, reduz o custo com reagentes e permite a utilização do processo contínuo.

II.4.6. Aplicação da Extração por Solvente na Recuperação de Índio

Reynolds & Williams, 1985 estudaram a extração de índio de uma solução obtida pela lixiviação dos resíduos, na produção de chumbo, com ácido sulfúrico, utilizando-se ácido di(2-etilhexil) fosfórico-D2EHPA, diluído em querosene e tributilfosfato-TBP, diluído em querosene como extratantes. A concentração de arsênio, cádmio, cobre, antimônio e ferro no extrato é imensamente reduzida. Para se conseguir uma boa separação, o ferro presente deve estar no estado reduzido.

As soluções de D2EHPA e TBP diluídas em querosene, também, foram citadas na extração de índio a partir de soluções em meio sulfúrico que contêm estanho. A adição de fluoretos solúveis à solução ácida antes da etapa de extração por solventes inibe a extração de estanho [*Perri, 1987*].

Guerziero, 1986 mostrou o uso de membranas líquidas surfatantes para a extração de índio de soluções lixiviadas com alto teor de cobre. A solução de alimentação contém índio (0,5 g/L), cobre (60 g/L) e ácido sulfúrico (30 g/L). O extratante é uma solução 40 % de D2EHPA em Escaid 100 (uma mistura de 80 % alifática e 20 % aromática de uma cadeia longa de hidrocarbonetos). Polipropileno microporoso foi utilizado como surfatante.

Segundo *Tomii et al, 1981*, o índio é recuperado a partir de soluções líquidas que contêm íons índio junto a outros metais como íons férrico, íons zinco etc. O índio é extraído da solução aquosa pelo ajuste do pH a 0,25-4,5, através de uma solução orgânica constituída de um reagente extratante como ácido monoalquil fosfórico e/ou ácido dialquil fosfórico e um ácido trialquil fosfórico (1:2-5 v/v) (D2EHPA, TBP) e um diluente. Posteriormente, a reextração de íons índio é feita através de uma solução aquosa de ácido sulfúrico.

A reextração dos íons In^{3+} é feita pelo contato com uma solução de ácido sulfúrico, 100 g/L (pH 0,3). No caso de se usar uma solução aquosa com uma

baixa concentração de ácido sulfúrico, o processo é eficiente quando operado em contatos de multiestágios em sistema de contra-corrente. A fase orgânica pode ser regenerada pela reextração com ácido sulfúrico.

Fossi, 1983, patenteou um processo que trata da recuperação de índio presente como uma impureza de uma solução aquosa, concentração 1 g/L, pelo contato com uma fase contendo um ácido diéster fosfórico, por exemplo, o D2EHPA.

O processo é particularmente bem adaptado ao tratamento de soluções sulfúricas contendo de 5 a 300 g/L e preferencialmente aquelas de 50 a 200 g/L de íons sulfato.

O processo permite uma extração seletiva em relação ao zinco, ferro e arsênio, quando esses não ultrapassam as seguintes concentrações: 180 g/L Zn^{2+} ; 50 g/L Fe^{2+} , de preferência 1g/L Fe^{3+} e 10 g/L As^{3+} . Esta seletividade na extração de índio pelos ácidos diéster ortofosfóricos é bem forte. É possível se fazer a fixação de In, mesmo que esse esteja presente em mínimas quantidades (<100mg/L) em soluções contendo cerca de 100 g/L de Zn e 10 g/L de Fe, a recuperação excede 90 %.

Esta fixação é seletiva apesar da conhecida afinidade do D2EHPA com o Fe^{3+} e os outros cátions de metal III como Al, Bi, Ga, Sb e As.

Esta seletividade talvez seja descrita por um fenômeno cinético. É por isso que é aconselhável se limitar o tempo de contato entre a fase extratante e a solução alimentação de índio, se esta tiver mais de 1 g/L de Fe^{3+} .

Quando o conteúdo de íons Fe^{3+} é muito alto e aumenta acima daqueles anteriormente indicados, é possível fazer-se a redução desse pelo contato ou adição de um agente redutor.

A reextração é feita com uma solução aquosa de metais alcalinos, brometos ou cloretos 3 ou 4 vezes molar, contendo de 1 a 2 moles por litro de ácido, de preferência clóridrico.

Uma vez que uma quantidade de íons Fe^{3+} tem sido extraída junto ao índio, é possível se fazer uma seleção na reextração em relação ao índio através do uso de salmouras com uma acidez baixa de 2 N como a fase de reextração.

Krajewski, 1987 investigou um processo de extração líquido-líquido dos metais gálio, germânio ou índio, sendo recuperados de soluções básicas ou ácidas, empregando-se uma mistura de pelo menos duas hidroxiquinolinas em diversas quantidades, especialmente a 7-alquenil-8-hidroxiquinolina comercializada como Kelex 100 (7-[4-etil-1metiloctil]-8-hidroxiquinolina, pela Sherex Chemical Company, Inc.-USA, e a 7-alquenil-8-hidroxiquinolina, cujo nome comercial é LIX 26, produzido por HenKel Corporation-USA.

Através do processo de extração por solventes utilizando-se a mistura de Kelex 100 e LIX 26, resulta em uma extração enriquecida para o Ga, Ge e In, que, devido ao efeito sinérgico, apresenta uma alta capacidade de extração.

Como modificadores podem ser utilizados tri-n-butil fosfato (TBP) e/ou o óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) e isodecanol, dissolvidos em querosene

Estes metais são extraídos em temperatura ambiente ou altas temperaturas e reextraídos em altas temperaturas, especialmente a 55°C, com solução alcalina. A fase orgânica de extração é reciclada. Um concentrado de Ga, Ge e In pode ser obtido da solução alcalina enriquecida da reextração, por exemplo, através da precipitação como controle de pH. Para a remoção dos resíduos da fase orgânica, o precipitado pode ser submetido a um processo de lavagem, especialmente, com um solvente orgânico. Uma etapa de lavagem com ácido ou água pode ser incluída entre a reextração e a extração a fim de se estender o tempo de vida da fase orgânica.

Em 1986, Sato, T. et al. estudaram a extração de elementos trivalentes como alumínio, gálio, índio em meio clorídrico por compostos ácidos organofosforados. Para o trabalho experimental, D2EHPA e o ácido di-2etilhexilfosfônico- EHEHPA foram purificados sucessivas vezes com 10% de carbonato de sódio, ácido clorídrico ($6,0 \text{ mol.dm}^{-3}$) e água. O material resultante foi diluído em querosene purificado. A solução aquosa do metal índio foi preparada dissolvendo seu cloreto ($\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) a uma concentração de $1,0 \text{ g/L}$.

Os testes foram realizados em frascos cônicos, a 20°C , com volumes iguais da fase orgânica e aquosa (15 cm^3 cada) e o tempo de contato de 15 min (para experimentos preliminares). A mistura foi centrifugada e separada. Amostras de ambas as fases foram analisadas para se determinar o coeficiente de distribuição E° . Índio na fase aquosa foi reextraído com solução de ácido clorídrico 1 mol.dm^{-3} .

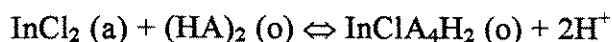
Na extração de índio utilizando EHEHPA foi demonstrado que em soluções clorídricas o coeficiente de distribuição decresce monotonicamente com o aumento da acidez da fase aquosa para concentrações abaixo de $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ e acima desta acidez torna-se suave. A extração com soluções clorídricas com cloreto de lítio são similares aquelas quando está presente apenas ácido clorídrico. O coeficiente de distribuição cresce monotonicamente com o aumento da concentração total de íons cloreto, significando que o íon cloreto tem relações com a extração de índio em baixa acidez da fase aquosa. Isso pode ser explicado devido a presença de InCl^{2+} supondo que a espécie extraída contém cloreto. Um espectro de infravermelho (IR) do extrato exibiu a banda de estiramento correspondendo ao In-Cl em 374 cm^{-1} .

A partir da dependência de E° vs. $[\text{HA}]_{\text{eq}}$ (acidez no equilíbrio) em concentração constante de ácido clorídrico é deduzido que a espécie extraída na fase orgânica tem como razão de composição molar $[(\text{HA})_2]/[\text{In}] \approx 2$ em $[\text{HCl}]_{\text{in, aq.}} < 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ e igual a 1 em $[\text{HCl}]_{\text{in, aq.}} > 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Isto é

demonstrado pelo método de variação contínua: um gráfico de $[In]_{org}$ em função da fração molar de $[In]_{in. aq.} + [(HA)_2]$ em concentração total fixa de $([In]_{in. aq.} + [(HA)_2])$ a $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ e concentração de ácido clorídrico de $0,5$ e 5 mol.dm^{-3} mostra máxima a fração molar de $0,33$ e $0,5$, respectivamente. Além disso, nas extrações a partir de soluções clorídricas ($0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$) com $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ de EHEHPA e 5 mol.dm^{-3} com $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ de EHEHPA, o teste de carregamento indica que a razão molar $[In]/[(HA)_2]/[H_2O]/[Cl]$ em fase orgânica aproximam-se dos valores de limite $1:2:0:1$ e $1:1:0:3$, respectivamente. Os espectros de infravermelho (IR) e ressonância magnética nuclear (NMR) resultantes confirmam que o índio extraído por EHEHPA por troca catiônica ou solvatação é ligado pelo átomo de oxigênio fosfórico.

Baseado nos resultados obtidos, as seguintes equações de equilíbrio foram propostas:

- para extração de índio com EHEHPA em meio clorídrico com baixa acidez, reação de troca catiônica



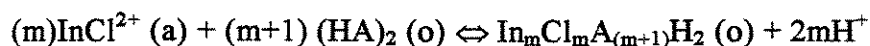
- com o aumento da concentração de índio na fase orgânica



- e, além disso, em alta acidez, reação de solvatação



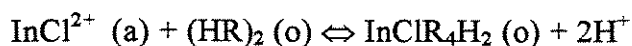
Então, é postulado que a reação geral de equilíbrio é governada por formação de espécies poliméricas é dada para reação de troca catiônica:



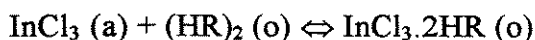
Portanto, espera-se que as espécies extraídas na primeira e última equações existam como complexos apresentando um número de coordenação 5.

Resultados similares a extração com EHEHPA, também foram obtidos na extração de índio com D2EHPA. Sato diz que, embora seja equivalente a extração utilizando D2EHPA e EHEHPA, a eficiência de extração para índio(III) é maior com D2EHPA.

Portanto, a equação de equilíbrio na extração de índio com D2EHPA e EHEHPA em baixa acidez pode ser escrita como,



e, em alta acidez,



A formação das espécies extraídas nestas equações são confirmadas por resultados de IR e NMR.

Em 1988, *Inoue et al.* informaram que vários processos para a recuperação de índio de origem nos resíduos do refinamento de zinco têm sido desenvolvidos, recentemente, no Japão e China, sendo alguns desses comercializados.

Dowa Mining Co. Ltd., no Japão, está recuperando índio junto ao gálio como subproduto do refinamento de zinco através da extração por solventes, usando como extratante ácido versático 10, em sua refinaria Kosaka. Toho Zinc Co. Ltd., está efetuando esta recuperação empregando-se uma mistura de ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA) e tributilfosfato (TBP) como fase orgânica. Nippon Mining Co. Ltd., tem desenvolvido um processo de recuperação utilizando a extração por solventes com o ácido 2-etilhexil 2-etilhexil fosfônico seguido por uma etapa de reextração com solução em meio clorídrico. Mais recentemente, o Guangzhou "Research Institute of Non-Ferrous Metals" (Instituto de Pesquisa de Metais Não-ferrosos Guangzhou), na China, desenvolveu uma nova tecnologia para a recuperação de índio, germânio e gálio na planta eletrolítica de zinco. Em um fluxograma proposto, primeiro, o índio é extraído a

partir de um licor de lixiviação sulfúrica com o extratante ácido di(2-etilhexil) fosfórico. Posteriormente, germânio e gálio são coextraídos com a mistura de outros tipos de extratantes.

Taili Zhou et all, 1989 estudou a separação do Índio, Gálio e Germânio de um licor obtido a partir da lixiviação do resíduo de uma planta de zinco com ácido sulfúrico. O ferro foi removido durante a extração de índio, com D2EHPA na presença de um acelerador, desde que a cinética de extração de ferro com D2EHPA é bastante lenta. A separação destes metais era feita na etapa de reextração sendo o índio reextraído seletivamente com $4\text{NHCl} + 3\text{N ZnCl}_2$, O/A = 15, e o ferro com $6\text{NHCl} + 0,5\text{N NaCl}$, O/A = 15.

Na etapa de extração, mais de 99,5% do índio foi extraído, com 95 a 98% de retirada do ferro. Nos estágios de reextração, 99% do índio foi recuperado e obteve-se a remoção de 99,7% do ferro. O teor de ferro acumulado na fase orgânica não era significativo.

O refinado efluente da etapa de extração do ferro e índio, alimentava o circuito de separação de Gálio e Germânio. A fase orgânica utilizada para extração destes metais consistia de 0,15 M de H106 (ácido hidroxiamíaco) e um modificador diluídos em querosene. Todas as impurezas exceto ferro e cobre eram levemente extraídos. Para isso o pH era mantido igual a 1,0.

Da mesma forma que o índio e ferro estes metais eram separados na etapa de reextração. A reextração de Gálio era feita com N,N-dioctilacetamida e do Germânio com tri-n-octilamina.

Em 1995, *Rodrigues de San Miguel, E. et al.* estudaram o coeficiente de distribuição de equilíbrio de uma solução de In (III) 0,01 mol/L em meio clorídrico altamente concentrado (2,2 - 4 mol/L) com o extratante comercial trialquilamina (ADOGEN 364) diluído em querosene.

Primeiro, conduziram um estudo preliminar, mediante a titulação potenciométrica das duas fases, com o objetivo de determinar o grau de associação e as constantes de formação dos agregados. Uma vez estabelecido o grau de associação do extratante na fase orgânica, são propostas a estequiometria das espécies extraídas de In (III), a constante de polimerização do ADOGEN 364 e calculadas as constantes de extração em diferentes forças iônicas. Para todos os equilíbrios propostos, a constante correspondente foi determinada a partir de uma análise numérica dos dados usando os programas Letagrop-Zeta e Letagrop-Distr.

Para a determinação do grau de associação do extratante, uma titulação potenciométrica bifásica foi realizada usando ADG (ADOGEN 364) em querosene como fase orgânica e NaCl como fase aquosa. O procedimento da titulação foi realizado para várias concentrações de ADG.

Um eletrodo combinado foi usado para a medição da concentração de íon hidrogênio durante a reação de titulação. Em cada experimento o eletrodo foi calibrado antes da adição de ADG na fase orgânica. Os valores de fem e E foram medidos com um analisador de íons. O sistema foi considerado estável quando era observado uma variação de $\pm 0,1$ mV em um período de 20 minutos. Os experimentos foram conduzidos a uma temperatura de 22° C.

Utilizando-se a tecnologia de extração por solventes, o índio foi extraído misturando-se, completamente, volumes iguais (10 L) de extratante orgânico, amina diluída em querosene, e a solução aquosa de InCl_3 0,01mol/L em meio ácido (HCl) predeterminado, por 2 minutos. Diferentes concentrações de extratante (10, 20, 30, ..., 100 mmol/L) foram usados para se estudar o processo de extração, em diferentes concentrações do meio ácido (HCl: 2,2; 3; 4 mol/L). A determinação da concentração de índio na fase aquosa foi feita "in loco" pelo método diferencial de pulsação polarográfico. Foi usado um procedimento de calibração direta. Em alguns experimentos verificou-se o balanço de massa. O

índio foi reextraído da fase orgânica com acetato de sódio 0,1 mol/L e determinado pelo mesmo método polarográfico.

Concluíram que no caso da extração com ADOGEN 364 comercial o modelo monômero-dímero explica satisfatoriamente os resultados obtidos na titulação potenciométrica das duas fases.

No processo de extração de In (III) em meio clorídrico (2,2 a 4 mol/L) observou-se um aumento na porcentagem de extração com o aumento da concentração de extratante bem como um aumento da concentração ácida. Este fenômeno baseia-se na formação de três espécies: $(ADGHCl)InCl_3$, $(ADGHCl)_2InCl_3$ e $((ADGHCl)_2)_2InCl_3$ diretamente relacionados com o grau de associação de extratante.

Em 1997, *Bonora e Zoner* investigaram a separação de índio de um efluente industrial utilizando extração por solventes. A solução base para o tratamento de separação do metal índio origina-se de um resíduo do refino de metais preciosos onde estão presentes, além de índio, metais como prata, cobre, zinco, ferro, cádmio, chumbo e níquel. Foi observada uma diferença marcante nas concentrações dos metais, pois o índio, com uma concentração de 92 ppm, representa somente 0,46% em relação aos outros. A solução é ácida devido ao ácido clorídrico.

O extratante usado foi a solução de ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA, 20% v/v) em xileno (80% v/v), demonstrando uma boa capacidade de extração e seleção nas condições trabalhadas.

Para se atingir bons rendimentos de extração e uma solução com alto grau de pureza em índio, uma atenção maior foi dada aos elementos ferro e zinco, os quais são também extraídos em condições semelhantes ao índio e estão presentes na solução de alimentação em concentrações 25 e 16 vezes maior que a concentração de índio, respectivamente.

Uma transferência quantitativa de índio foi obtida em valores de pH acima de 0,5 na alimentação. Aumentando-se o pH o processo torna-se menos seletivo, permitindo assim a extração de uma maior quantidade de zinco e ferro. O ponto ótimo de separação para o índio atingiu-se valores de pH entre 0,5 e 1,5. Foi visto que o íon Fe^{2+} separa-se em valores mais altos de pH quando comparado com o íon Fe^{3+} , então foi reduzido o íon Fe^{3+} a Fe^{2+} com metabisulfito de sódio; enquanto que para a remoção de zinco demonstrou ser oportuno o acréscimo de uma etapa de reextração com uma solução de ácido sulfúrico (0,3 M). O índio foi reextraído da fase orgânica carregada em contato com uma solução de ácido clorídrico (2 M).

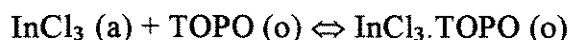
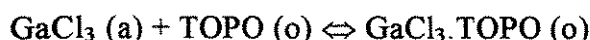
Foi obtida uma solução de In^{3+} 1280 ppm com uma pureza de 99,77% e um aumento de concentração considerável em relação a solução de alimentação, como 14 vezes.

Rickelton, 1994 patenteou um processo de recuperação de índio a partir de soluções aquosas ácidas. Mais particularmente, envolve o uso de uma combinação de ácido dialquil fosfórico com uma mistura de óxidos trialquil fosfínicos para extração de índio de um licor lixiviado em ácido sulfúrico. O ácido dialquil fosfórico apropriado para a combinação nesta invenção é o ácido di(2-etilhexil) fosfórico, D2EHPA. Está disponível comercialmente como D2EHPA por Albright and Wilson e DO-8R pela Companhia Daihachi Chemical. Diluentes como hidrocarbonetos imiscíveis em água, a exemplo de tolueno, xileno e querosene, são os apropriados para a mistura de extratantes. Como se tem notado, a presença de óxidos fosfínicos permite a realização da reextração com eficiência utilizando-se uma solução ácida fraca, ex. 2M H_2SO_4 .

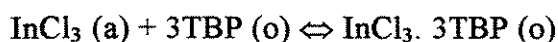
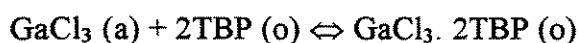
Sato & Yasumura, 1996 investigaram a extração dos elementos trivalentes alumínio, gálio, índio e tálio em soluções aquosas ácidas por compostos organofosforados e α -hidroxiomina. O trabalho traz maiores informações na

extração destes metais com óxido tri-octil fosfônico (TOPO) e tributil fosfato (TBP).

Portanto, são propostas as seguintes reações na extração:



A extração destes metais por TBP tem sido examinada da mesma forma que utilizando TOPO. Os resultados mostraram que embora a eficiência de extração por TBP seja menor que por TOPO, o comportamento é parecido, sendo a eficiência de extração por TBP, $\text{Ti} > \text{Ga} > \text{In}$. Com o aumento da acidez, o máximo de E°_a para Ga e In é 9 e 8 mol.dm⁻³, respectivamente. Reações de extração:



II.4.7. Eletrorefino de Índio [Fathi Habashi, 1997]

Uma esponja de índio com teor de até 99,5% requer uma melhora na sua pureza para a maioria dos usos. Uma indústria de semicondutores, requer-se uma pureza de pelo menos 99,999 %. A técnica de eletrorefino é a mais comumente utilizada nestes casos.

No eletrorefino são usados no ânodo algodão de índio e no cátodo o índio puro. As impurezas metálicas são coletadas no ânodo como lama na bolsa de algodão, prevenindo sua entrada no volume eletrolítico e a contaminação do depósito de índio. A solução eletrolítica, geralmente, é um cloreto, mas o uso de

soluções sulfatada, cianídica, a base de fluoborato e sulfamato também já foi investigado.

Uma composição típica do eletrolítico constitui-se de 20 a 75 g/L de In, 80 a 100 g/L NaCl, 1 g/L aglomerante e pH entre 2,2 e 2,5. A densidade da corrente catódica é de 1 a 2 A/dm².

Para purezas acima de 99,999 %, é requerido um eletrorefino de multiestágios ou o eletrorefino deve ser complementado por destilação à vácuo .

II.4.8. Ferro: Principal Interferente na Recuperação de Índio

Em 1993, *Dutrizac e Mingmin* estudaram o comportamento de índio durante o processo de precipitação da jarosita.

O concentrado de zinco após a calcinação e lixiviação alimenta o processo de eletrólise para recuperação deste metal. O índio, também presente no calcinado, permanece no resíduo da lixiviação e é solubilizado, junto ao ferro, em um circuito de lixiviação ácida. Por fim, a solução de índio, passa por um circuito de remoção do ferro dissolvido, presente em altas concentrações, sendo precipitado como jarosita, goetita e hematita.

Sabe-se que muito do índio dissolvido na alimentação do circuito da jarosita é coletado em seu resíduo. E, que o íon In^{3+} substitui o íon Fe^{3+} na estrutura da jarosita para se formar um sólido aproximadamente estável. Portanto, por estar sempre associado ao ferro, esse geralmente em altas concentrações, torna-se necessário, para a recuperação de índio, dispensar uma maior atenção ao ferro.

O ferro também pode ser extraído através de extração por solventes. D2EHPA é usado para a remoção de ferro ou para a preparação de correntes de alimentação em futuros processos hidrometalúrgicos. A extração de ferro

utilizando-se D2EHPA depende do estado de oxidação do ferro: o íon férrico (Fe^{3+}) é extraído em solução mais ácida que o íon ferroso (Fe^{2+}). Portanto, a extração de índio deve ser conduzida de forma que o ferro não seja extraído, manipulando o pH da solução e seu estado de oxidação.

II.5. DESCRIÇÃO DO PROCESSO HIDROMETALÚRGICO DA CPM

W.M.Filho et al., 1998, publicaram que o concentrado de zinco é, na sua maioria, de origem peruana e transportado por vias marítimas. Este concentrado é misturado com o de origem brasileira.

Uma análise típica dos principais macroconstituintes deste material é apresentado na Tabela II.3.

Tabela II.3 – Macroconstituintes do concentrado de zinco

ELEMENTO	TEOR
Zn	54,20%
Fe	6,07%
Pb	1,57%
Cu	0,99%
Cd	0,27%
Ag	129g/t
SiO_2	1,56%

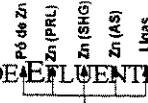
Elementos traços: Co, Ni, As., Sb, Ge e In.

O concentrado é calcinado em um forno de leito fluidizado (“single Lurgi”), com utilização de ar enriquecido em oxigênio. Os vapores da caldeira são usados no aquecimento do processo hidrometalúrgico. Os gases do queimador são umidificados e limpos antes de serem tratados para produção de SO_2 líquido e ácido sulfúrico.

O circuito de lixiviação apresentado na Figura II.2 consiste de um único estágio de lixiviação neutra e dois estágios, em contra corrente, de lixiviação ácida, um estágio de pre-neutralização operando à uma acidez moderada, um estágio de precipitação de jarosita convencional usando amônia, um estágio de precipitação de cobre, um estágio de purificação de zinco usando antimônio como ativador e um estágio de recuperação de cádmio.

Impurezas tais como arsênio, antimônio, e Germânio são eliminadas do circuito no estágio denominado de paragoetita, no qual toda a jarosita é tratada com a torta do filtro do sulfato de zinco da seção de recuperação de zinco, sob controle rígido de pH. O resíduo de jarosita, também contendo índio e Gálio, é submetido a dois estágios de lavagem e filtração com repolpagem intermediária, antes da disposição final. Os efluentes das lavagens são neutralizados com cal e alimentados na seção de recuperação de zinco, de forma a minimizar as perdas de zinco. Uma análise típica do calcinado e principais subprodutos e resíduos é apresentada na Tabela II.4.

Finalmente o licor de zinco alimenta a unidade de eletrólise, para produção do metal de qualidade superior (SHG) e ligas de zinco galvanizados.



46

Tabela II.4 – Análise típica do calcinado e dos principais subprodutos e resíduos da lixiviação

MATERIAL	Zn _{total} (%)	Zn _{sol} (%)	Fe (%)	Pb (%)	Cd (%)	Cu (%)	Ag (g/t)
Calcinado	64,20	-	5,75	1,14	0,24	0,74	117,00
Resíduo de Jarosita	2,24	0,49	21,52	0,95	0,03	0,70	147,88
Resíduo de Pb/Ag	5,08	1,74	2,98	18,62	0,35	0,06	1533
Res. 1ª precipitação	36,30	-	-	-	15,70	7,06	4,97
Precipitado de Cobre	1,05	-	-	-	0,26	82,40	94,30
Conc. de Prata	23,07	-	0,70	7,09	-	-	130008
Briquetes de Cádmio	0,014	-	-	0,006	99,978	0,002	-

Os vários processos descritos na literatura foram fundamentais no sentido de direcionar as técnicas a serem utilizadas e propor um fluxograma geral de processo passível de aplicação. Com base nessas informações foi possível definir os níveis dos principais parâmetros, selecionar os extratantes e reagentes mais indicados. Como estas informações estão disponíveis de uma forma bem genérica, os trabalhos seguintes, a serem realizados com solução sintética e o licor proveniente da indústria, é indispensável uma investigação mais profunda de forma a definir metodologias, otimizar as condições das várias etapas propostas e compatibilizar com o processamento industrial da Companhia Paraibuna de Metais – CPM.

CAPÍTULO III
MATERIAIS E MÉTODOS



III.1. INTRODUÇÃO

O concentrado alimentado na unidade de recuperação de zinco metálico da Companhia Paraibuna de Metais em Juiz de Fora – Minas Gerais, é, na sua maioria, de origem peruana, e uma pequena parte de origem brasileira.

Durante a realização deste estudo foram investigados as etapas predominantes do processo, através de ensaios descontínuos realizados em laboratório. Estas são:

- redução do ferro;
- primeira precipitação do índio;
- solubilização do precipitado;
- extração do índio;
- reextração do índio;
- segunda precipitação do índio.

A comprovação do fluxograma do processo definido foi feita posteriormente, através da realização de ensaios em uma escala de maior porte. As três primeiras etapas destes ensaios foram feitas em batelada, mantendo as condições definidas no estudo em escala de laboratório. Para definição das condições de extração e reextração de índio foram realizados ensaios contínuos, em uma unidade micro piloto de misturadores – decantadores utilizando a solução obtida nos testes em batelada.

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados e os métodos de desenvolvimento dos ensaios das etapas mencionadas.

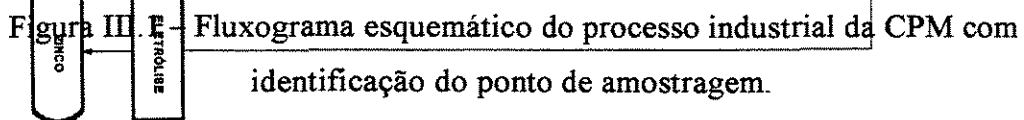
III.2. CARACTERIZAÇÃO E ORIGEM DA AMOSTRA

A amostra usada neste estudo foi coletada do efluente da etapa de pré-neutralização do circuito industrial de processamento do minério de zinco da Companhia Paraibuna de Metais, localizada em Juiz de Fora, Minas Gerais. A Figura III.1 apresenta o diagrama esquemático do circuito e o ponto de coleta da amostra. Observa-se que a amostra foi retirada antes da etapa de precipitação da jarosita, onde ocorre também a precipitação do índio, e portanto contém todo o índio a ser recuperado, em solução. A separação do índio a partir da jarosita, a princípio, é uma opção menos vantajosa, tendo em vista que irá acrescentar uma etapa de solubilização deste material, levando a um custo adicional considerável.

As concentrações dos principais elementos presentes no licor sulfúrico estão apresentadas na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Caracterização da amostra de alimentação

Espécie	Concentração
In	80 mg/L
Ga	20 mg/L
Fe	25,7 g/L
Zn	95,0 g/L
Cu	4,30 g/L
Acidez	0,5 mol/L



III.3. REAGENTES

Os reagentes utilizados em todas as etapas desta investigação foram de alta pureza de forma a evitar qualquer contaminação dos produtos a serem obtidos nesta fase de estudos. Todos os reagentes empregados foram de grau PA, à exceção do extratante e diluente orgânico, fornecidos comercialmente em uma pureza desejável ao processo. Estes são:

- ZnS - Sulfeto de zinco;
- Zn – Zinco metálico;
- NH₄OH - Hidróxido de amônio;
- H₂SO₄ – Ácido sulfúrico;
- HCl - Ácido clorídrico;
- D2EHPA - Ácido Di-2-etil hexil fosfórico (extratante), produzido pela Hoechst ;
- EXXOL (diluente) - querosene purificado, fornecido pela Exxon Química S.A.;
- H₂O - Água destilada.

III.4. ENSAIOS DESCONTÍNUOS

Para realização do trabalho experimental de bancada foram feitas as montagens para cada etapa do processo e estabelecida uma metodologia de execução dos ensaios, de forma que as variáveis de ruído fossem minimizadas, visando permitir correlacionar toda a variação da resposta ao parâmetro em estudo.

A metodologia de planejamento dos experimentos utilizada foi a variação de um parâmetro de cada vez, fixando os demais nas melhores condições já estabelecidas.

As metodologias de execução dos ensaios de cada etapa do processo serão descritas a seguir:

III.4.1. Redução do Ferro

Estes ensaios foram realizados em béqueres de vidro, adaptados com sistema de agitação mecânica, mergulhados em um banho maria adaptado com controle de temperatura. Dois agentes de redução foram testados: Sulfeto de Zinco (ZnS) e zinco em pó (Zn). Nesta etapa também foram estudadas a influência da temperatura e do tempo de reação no rendimento da redução do ferro.

Os níveis das variáveis estudados foram selecionados com base nas informações fornecidas pela literatura, e estão apresentados a seguir:

- tipo de agente redutor: Sulfeto de zinco e zinco em pó;
- quantidade do agente redutor: 1,1 a 1,5 vezes a relação estequiométrica;
- temperatura: 25 a 90° C;
- tempo: 1 a 8 horas.

Como variável de resposta foi utilizado o rendimento da redução de ferro calculado pela seguinte expressão:

$$\% \text{ de redução} = \frac{\text{teor de Fe}^{2+}}{\text{teor de Fe}^{3+}} \times 100$$

III.4.2. Precipitação do Índio

Para realização destes ensaios foi montado um sistema de precipitação, consistindo de um balão de três bocas mergulhado parcialmente em um banho maria. Um dos bocais era utilizado para o ajuste do valor do pH necessário à precipitação de índio, feito através da adição de uma solução de hidróxido de amônio. Os demais bocais foram utilizados para introdução do sistema de agitação da solução de alimentação e medição do valor do pH.

Além disto, de forma a manter uma atmosfera inerte, foi borbulhado gás carbônico diretamente na solução, sob controle adequado de vazão. A temperatura do processo foi ajustada com auxílio de um banho maria.

Foram estudados os efeitos dos principais parâmetros de processo sobre a separação de ferro e índio, tais como: pH, temperatura e tempo de sedimentação, cujos níveis foram selecionados com base nas informações de literatura, quais sejam:

- pH de equilíbrio: 3,0 a 5,0;
- temperatura: 20 a 70 °C;
- tempo: 0,5 a 20 h.

III.4.3. Solubilização do Precipitado

O concentrado de índio foi dissolvido em solução sulfúrica e a acidez ajustada para as condições requeridas na etapa seguinte do processo. Essa dissolução do precipitado era feita através de lenta adição do ácido sobre o precipitado, em becker aquecido em chapa elétrica, e com o auxílio de um bastão de vidro para homogeneização. Para garantir os níveis de acidez da solução favoráveis à extração de índio na fase seguinte, utilizou-se quantidade mínima da solução sulfúrica.

Posteriormente a solução sulfúrica contendo índio e outros contaminantes era transferida para um balão e a acidez ajustada para a etapa de extração.

III.4.4. Extração de Índio

A técnica de extração por solventes permite alta seletividade de separação do metal de interesse, levando-o a níveis de pureza desejado, sendo portanto a técnica mais indicada para obtenção de índio.

Neste trabalho o extratante utilizado para recuperação deste elemento foi o D2EHPA, diluído em exxsol. A seleção deste reagente foi feita a partir dos trabalhos realizados com soluções puras.

Os ensaios de bancada foram feitos em funis de separação com agitação mecânica. Após mistura das fases orgânica e aquosa durante um período de tempo determinado, estas eram amostradas separadamente para análise química e consequentemente avaliação do rendimento do processo. As variáveis estudadas nesta etapa do processo e seus respectivos níveis foram:

- concentração do agente de extração: 1% a 5%
- acidez da fase aquosa: 0,2 a 1,0 mol/L
- tempo de contactação das fases: 0 a 15 min

Em seguida foram feitas as isotermas de equilíbrio de extração de índio para definição do número de estágios teóricos de forma a subsidiar o fluxograma do processo contínuo. Para construção destas curvas foi utilizada a metodologia das contactações sucessivas. Através deste método são obtidos dados de equilíbrio entre as fases simulando a extração estagiada.

Para levantamento dos pontos de saturação da fase orgânica, esta solução foi contactada várias vezes com a fase aquosa de alimentação até que não ocorresse transferência de metal entre as fases. Para a etapa de esgotamento da fase aquosa, foram feitas contactações sucessivas da solução de alimentação com a fase orgânica isenta de metais. Nestes ensaios foram determinadas as concentrações dos elementos de interesse nas fases orgânicas e aquosas em equilíbrio.

III.4.5. Reextração de Índio

A metodologia utilizada para realização destes ensaios foi a mesma descrita para os testes de extração. Os reagentes testados para reextração seletiva de índio

foram os ácidos sulfúrico e clorídrico. Nesta etapa foi investigada a influência da acidez da solução de reextração na separação do índio para ambos os meios, sulfúrico e clorídrico, variando a concentração destes entre 0,5 a 5,0 mol/L:

De forma similar à etapa de extração foram construídas as isotermas de equilíbrio nas melhores condições definidas nos ensaios anteriores, usando a metodologia de contactações sucessivas, e definido o número de estágios teóricos para dar partida aos ensaios contínuos.

III.4.6. Redução e Precipitação Final de Índio

Foram utilizados procedimentos similares aos descritos nos itens III.4.1. e III.4.2..

III.5. ENSAIOS CONTÍNUOS

Após definição das condições do processo foram feitos testes, em batelada, de redução do ferro, precipitação do índio e solubilização do precipitado, nas condições otimizadas, com o objetivo de produzir um volume maior de licor para realização dos ensaios contínuos de extração e reextração de índio visando a comprovação do fluxograma de processo definido no estudo de laboratório.

III.5.1. Bateria de Misturadores-Decantadores

Os ensaios contínuos foram realizados em uma bateria micro-piloto de misturadores-decantadores da sonal-polux, com capacidade para processar 74 mL/h da solução aquosa. Esta bateria consiste de um equipamento compactado de dezesseis estágios, com acionamento único do sistema de agitação, e controle de nível por estágio. Possui flexibilidade para estudos de diferentes circuitos de extração/reextração, desde que é possível alterar os pontos de entrada e saída dos

fluxos, permitindo a otimização do número de estágios necessários. A Figura III.2 apresenta a instalação micro piloto de extração e reextração.

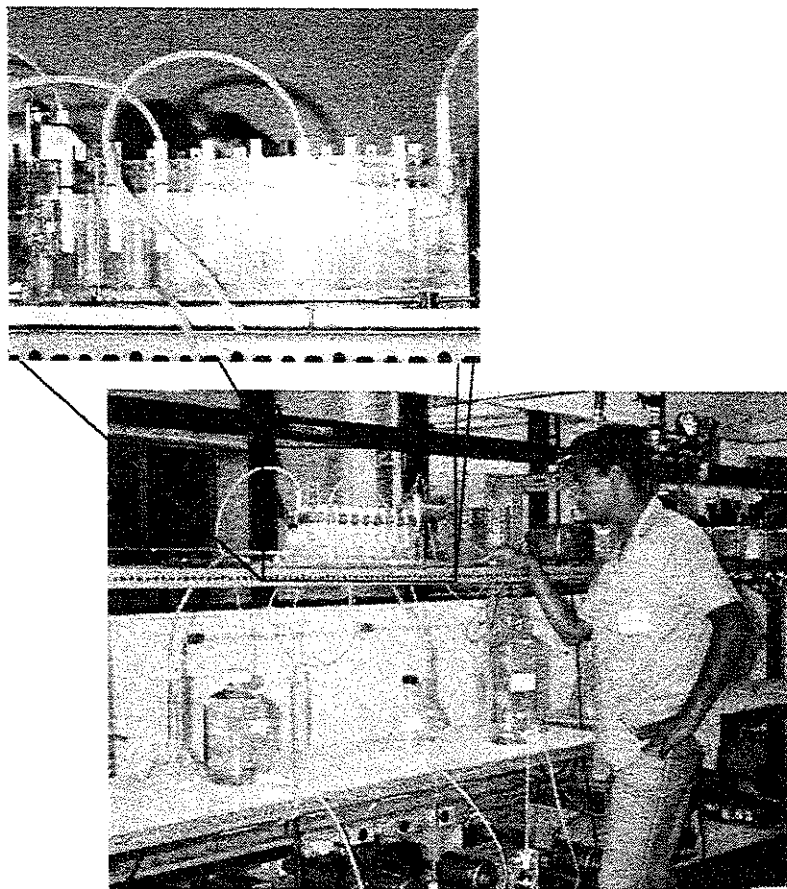


Figura III.2 - Instalação micro piloto de extração e reextração

III.5.2. Sistema de Bombeamento

As alimentações aquosa e orgânica foram feitas através de bombas peristálticas MASTERFLEX, munidas de potenciômetro para controle de vazão. Estes equipamentos de precisão, fabricados pela Cole-Parmer Instrument Co, em Illinois, apresentam elevada estabilidade operacional, mesmo após um longo período de funcionamento, fundamental para a estabilidade do processo.

III.5.3. Amostragem

As amostragens dos fluxos de saída foram feitas em intervalos de uma hora, para análise dos elementos de interesse e elaboração do balanço de massa. A coleta das amostras iniciava-se após decorrer o tempo de residência calculado para estabelecimento do equilíbrio. Ao final de cada teste contínuo foi realizada uma amostragem de cada estágio para monitoramento do perfil de concentração.

III.5.4. Controle de Vazões

As vazões eram monitoradas através de um sistema de medição em linha, de forma a não comprometer a estabilidade do processo. Este sistema consiste de um tubo graduado instalado em paralelo com o reservatório de alimentação, ligado por uma válvula de três vias, que permite a leitura do volume alimentado sem interrupção do fluxo.

III.6. METODOLOGIA ANALÍTICA

Para acompanhamento da concentração de índio nas diversas etapas do processo foi utilizado a metodologia de espectrometria de absorção atômica e espectrometria de energia de raios X, sistema KEVEX.

A técnica de espectrometria de energia de raios X usa uma fonte de raios γ para induzir fluorescência de raios X. O material irradiado emite raios X característicos dos átomos que o constituem. Os raios X detectados são identificados de acordo com a energia emitida e assim produz-se um espectro denominado “espectro de energia de raios X”. Os picos desse espectro estão localizados nas energias correspondentes aos elementos presentes no material. A partir desse espectro pode-se realizar uma análise quantitativa com base no tratamento

matemático da análise dos espectros e comparação com padrões. Um exemplo é apresentado na Figura III.3.

O sistema analítico, fabricação KEVEX, modelo SIGMA X-9050, usa fonte de amerício-241 como emissor de raios γ . Com essa fonte, elementos de número atômico superior a 22 podem ser detectados. O índio pode ser detectado em concentrações de até 7,0 mg/L.

A rapidez de resposta analítica é bastante favorável ao controle de processos, sendo necessários no máximo 30 minutos para seis determinações, com elevado grau de precisão.

Para a determinação de ferro foram utilizadas duas metodologias tradicionalmente empregadas: A absorção atômica, para concentrações mais baixas desse elemento e a análise por titulação de oxidação-redução com dicromato de potássio para teores mais elevados de ferro. Ambas fornecem elevada precisão, necessária ao controle de processos. Para os demais elementos controlados no processo também foram utilizadas metodologias convencionais de via úmida e absorção atômica.

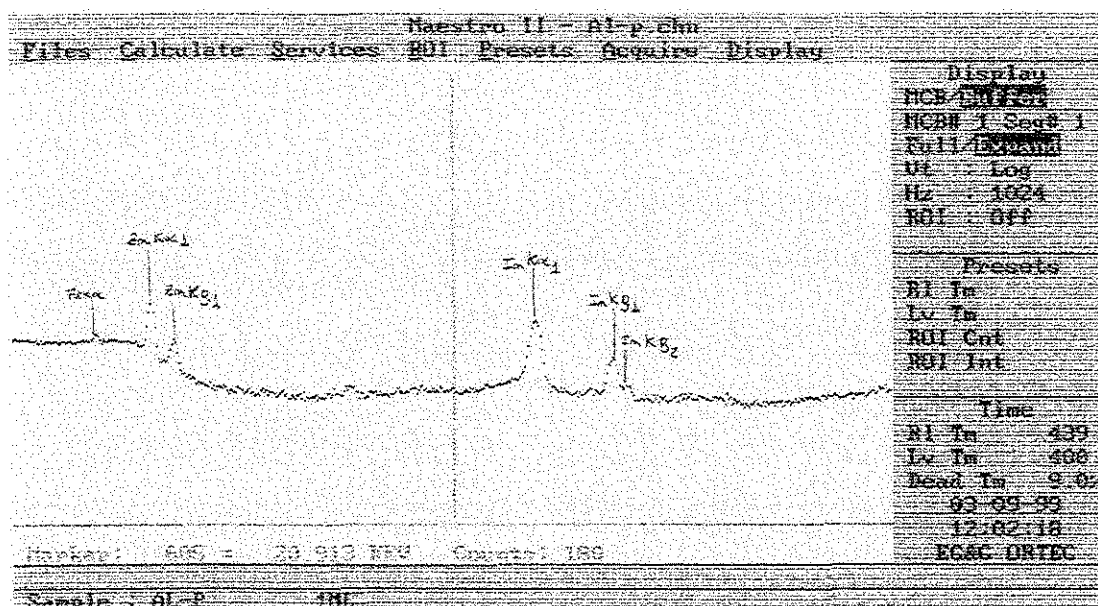


Figura III.3 - Espectro de energia de raios X da amostra de alimentação

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÃO
SOLUÇÃO SINTÉTICA

IV.1. INTRODUÇÃO

A definição de um processo de concentração ou purificação de elementos requer a realização de um conjunto de ensaios. Esses ensaios têm como objetivo determinar os valores dos principais parâmetros de processo e operacionais para obtenção de níveis adequados de pureza e de recuperação do elemento de interesse.

Nesta etapa do trabalho foram realizados experimentos utilizando soluções sintéticas e as informações fornecidas pela literatura. Estes ensaios precederam o trabalho desenvolvido a partir da solução real, proveniente do circuito industrial da Companhia Paraibuna de Metais, e permitiram definir os principais parâmetros do processo de recuperação de índio e conhecer os processos de extração de outros metais também presentes no minério de origem, tais como o ferro e gálio.

O estudo foi realizado em quatro etapas, e publicados na forma de artigos em congressos e revistas internacionais. Esses artigos estão apresentados no Anexo I.

A seguir é feita uma abordagem sumária desses trabalhos.

IV.2. RECUPERAÇÃO DE METAIS RAROS COM UM NOVO EXTRATANTE ORGANOFOSFOROSO

Os estudos realizados visaram a determinação da eficiência do extratante DS5834 na recuperação de índio, gálio e germânio de soluções ácidas e na separação dos elementos terras raras, samário e gadolínio, em meio clorídrico através da técnica de extração por solventes. Os resultados desses estudos foram publicados no periódico *Separation Science and Technology*, 30 (17), pp. 3339-3349, 1995.

Este extratante foi desenvolvido pela Zeneca Specialties - DS5834, sendo similar ao M2EHPA, um fosfato monoéster diácido, mas com baixa solubilidade em água.

Neste trabalho foram estudados os efeitos das seguintes variáveis sobre os coeficientes de extração do índio:

- concentração do extratante;
- acidez do meio;
- cinética de extração;
- interferência do íon ferro.

Os resultados obtidos mostraram que o DS5843 é um forte agente de extração para todos os metais exceto o germânio e não apresenta nenhuma seletividade para separação dos elementos terras raras. O íon ferro é também extraído, porém apresenta um fator de distribuição menor.

IV.3. COMPARAÇÃO DE EXTRATANTES PARA SEPARAÇÃO DE GÁLIO E ÍNDIO

A recuperação de um elemento por extração por solventes baseia-se numa transferência seletiva deste elemento entre as fases aquosa e orgânica de um sistema líquido-líquido em equilíbrio. Assim, o extratante deverá apresentar seletividade para um dado elemento em determinadas condições de processo. Neste sentido foi realizado um estudo para determinação dos parâmetros mais importantes que influenciam o processo de extração de gálio e índio, presentes em solução de ácido clorídrico, com ênfase no tipo de extratante utilizado. Este estudo foi apresentado no 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química no Rio de Janeiro, em setembro de 1996.

Foi investigada a influência das seguintes variáveis sobre o rendimento de extração de gálio e índio:

- tipo e concentração do agente extratante;
- acidez da fase aquosa;
- cinética de extração.

Através do estudo realizado verificou-se que, dentre os extratantes fosforosos testados, o D2EHPA (Ácido di-2-etil hexil fosfórico) se mostrou como o mais eficiente, com rendimentos de extração superiores a 90%. Este reagente extrai preferencialmente o índio, facilitando a sua separação e purificação.

IV.4. RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO E GÁLIO DE SOLUÇÃO SULFÚRICA

Considerando que no processo industrial a recuperação do índio e gálio deveria partir de uma solução sulfúrica, foi realizado um estudo de recuperação destes metais utilizando uma solução sintética em ácido sulfúrico.

Nesta pesquisa foram comparados a eficiência de extração de três tipos de reagentes organo-fosforosos: o D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico); o EHEHPA (Ácido etil hexil fosfônico. mono 2 etil hexil éster) e o TOPO (óxido tri-octil fosfórico). Foram investigados os principais parâmetros de processo, quais sejam: A concentração do extratante, a acidez da fase aquosa e a cinética de extração, visando selecionar uma condição de separação de índio e gálio.

Este trabalho foi publicado no 5th *Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, em Buenos Aires, Argentina, em maio de 1997. Os resultados obtidos demonstraram que o D2EHPA é um forte extratante para recuperação de índio em meio sulfúrico. A extração de gálio é mais efetiva utilizando este reagente em concentrações bem mais elevadas e níveis mais baixos de acidez.

IV.5. SEPARAÇÃO DE ÍNDIO E FERRO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

O principal contaminante na separação de índio através do processo de extração por solventes é o ferro, pois suas propriedades químicas são bastantes similares. Sabe-se que o índio dissolvido na alimentação do circuito da jarosita é coletado em seu resíduo e, que o íon In^{3+} substitui o íon Fe^{3+} na estrutura da jarosita

V.1. INTRODUÇÃO

No capítulo anterior foi apresentado o estudo sobre o efeito das principais variáveis de processo na extração de índio, realizado com solução sintética. Embora esses resultados tenham fornecido um indicativo sobre as condições de processo para separação e purificação do metal, torna-se necessária a sua otimização utilizando a solução real, ou seja, a solução proveniente da Companhia Paraibuna de Metais-CPM.

Neste sentido foi desenvolvido um estudo para recuperação de índio a partir do efluente da etapa de lixiviação neutra do processamento hidrometalúrgico do zinco. Durante a realização deste estudo foram investigados e otimizados, através de ensaios descontínuos, os parâmetros que mais influenciam nas etapas predominantes do processo. Os níveis estudados foram definidos com base no estudo com soluções puras. A partir dos resultados obtidos foi possível definir o fluxograma geral do processo apresentado na Figura 1.

Posteriormente foi feita uma comprovação do fluxograma do processo definido, através da realização de ensaios contínuos das etapas de extração e reextração de índio, em uma unidade micro piloto de misturadores-decantadores. Para obtenção da solução de alimentação foram realizados ensaios em batelada das três primeiras etapas do processo, mantendo as condições estabelecidas.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do estudo desenvolvido em laboratório com a solução efluente da etapa de lixiviação neutra do processo hidrometalúrgico da CPM, enfocando os ensaios de bancada e contínuos .

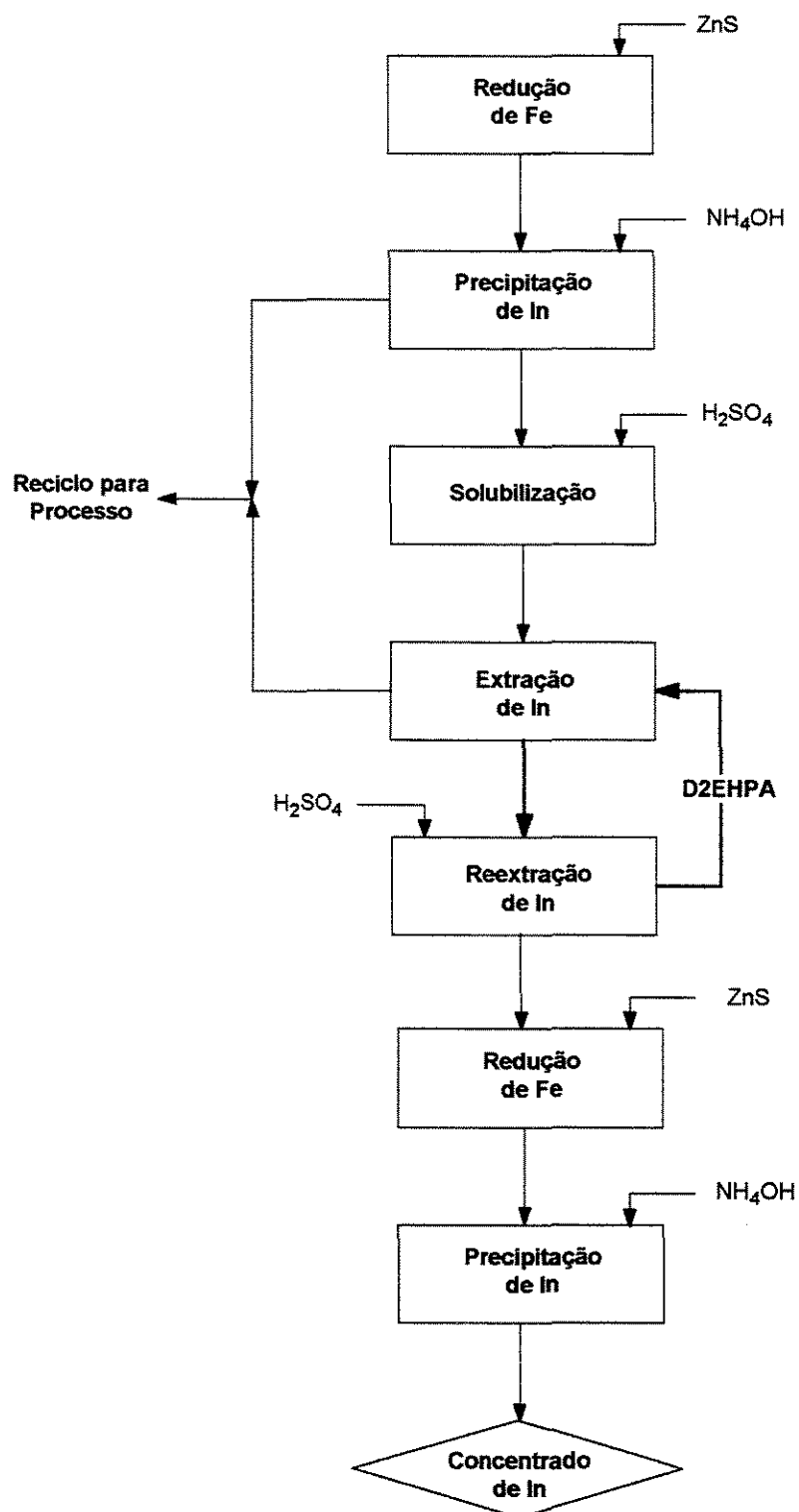


Figura V.1 – Fluxograma geral do processo de separação de índio

V.2. REDUÇÃO DO FERRO

Conforme visto anteriormente a redução do ferro é fundamental para se obter uma maior seletividade na precipitação do índio, desde que o ferro é mantido em solução na forma de Fe^{2+} , sob condições específicas do meio. As principais variáveis investigadas que influenciam o processo de redução de ferro são: a temperatura, o tipo e quantidade do agente redutor e o tempo de reação.

Na Tabela V.1 Figura V.2 são apresentados os resultados relativos à influência da temperatura no rendimento de redução de ferro para ambos os reagentes testados, sulfeto de zinco e zinco em pó. Foram utilizados excesso de 10% de ZnS e 50% Zn sobre a relação estequiométrica entre o redutor e a quantidade de ferro presente na solução. O zinco em pó apresentou rendimento próximo de 80% mesmo à temperatura ambiente. Nas condições estudadas o rendimento de redução do ferro com ZnS atinge melhores resultados para temperaturas acima de 50°C. Isso se deve provavelmente a elevada concentração de zinco na solução influenciando na cinética da reação de oxidação do zinco. Como a temperatura da amostra de alimentação, efluente da etapa de lixiviação neutra, se encontra em torno de 70°C, é mais conveniente manter o menor gradiente de temperatura nas etapas subsequentes do processo.

Tabela V.1 - Influência da Temperatura na Redução de Ferro.

ZnS		Zn	
TEMPERATURA (°C)	REDUÇÃO DE FERRO (%)	TEMPERATURA (°C)	REDUÇÃO DE FERRO (%)
28	39,3	21	77,5
70	95,5	40	81,0
90	95,9	70	75,0
-	-	90	79,3

Tempo de reação: 2 h

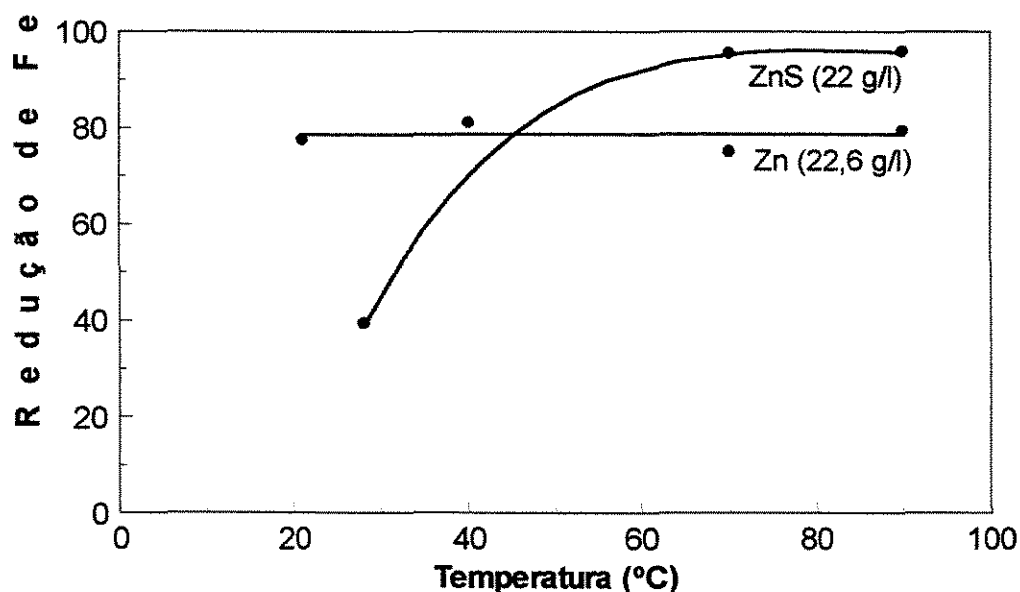


Figura V.2 - Influência da temperatura na redução de ferro

Na tabela V.2 e Figura V.3 são apresentados os resultados da redução do ferro como função do tempo de reação. Foram realizados ensaios mantendo a temperatura em 70°C e 90°C, utilizando o ZnS como agente redutor, considerando que este reagente apresentou maior eficiência nos experimentos anteriores. O nível de redução do ferro aumenta com o tempo de reação, e este efeito é mais significativo quando o processo ocorre a 70°C, até o limite de aproximadamente duas horas, quando o equilíbrio da reação é atingido. A cinética de redução do ferro à temperaturas mais elevadas é bem maior. Com apenas quinze minutos de reação a 90°C, a redução do ferro é cerca de 30% superior a obtida a 70°C. O rendimento do processo é bem próximo para ambas as temperaturas, após duas horas de reação.

Tabela V.2 - Influência do tempo de reação na redução do ferro

70 °C		90 °C	
TEMPO (min)	REDUÇÃO DE FERRO (%)	TEMPO (min)	REDUÇÃO DE FERRO (%)
15	57,6	15	85,7
30	79,4	30	91,1
60	91,2	60	94,6
120	95,5	120	96,8
240	96,6	180	97,9
480	93,1	240	97,9
		480	98,4

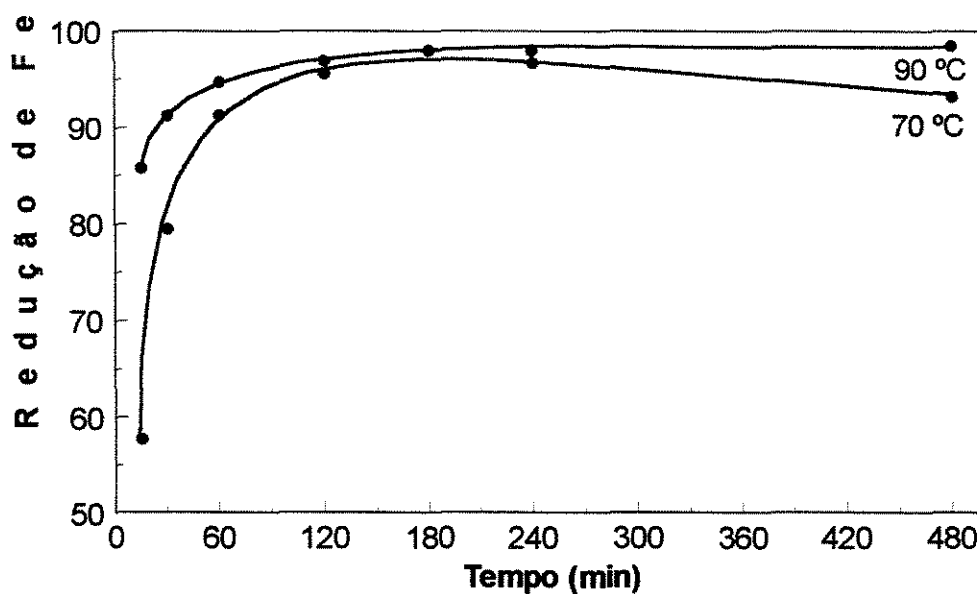


Figura V.3 – Influência do tempo de reação na redução do ferro

Em determinadas condições do meio, o cobre contido na solução de alimentação pode precipitar na forma de sulfeto. Nos ensaios de redução do ferro, foi observada a formação de um precipitado preto, característico deste composto. Embora esta precipitação do cobre não signifique uma perda deste metal, considerando que ele poderia retornar para o circuito, este reciclo acarretaria um custo adicional.

A influência do tempo de reação de redução do ferro na precipitação do cobre pode ser observada na Tabela V.3 e Figura V.4. O aumento do tempo favorece a precipitação deste metal. Após duas horas, cerca de 80% do cobre precipita, o que deve ser minimizado. Os níveis de redução de ferro confirmam os resultados anteriores.

Tabela V.3 - Influência do tempo de reação na redução de ferro e precipitação do cobre

TEMPO (min)	REDUÇÃO DE FERRO (%)	PRECIPITAÇÃO DE COBRE (%)
30	94,2	33,3
45	96,5	49,4
60	97,0	62,1
75	97,9	68,8
120	97,9	82,1

Temperatura: 90 °C; Massa de ZnS: 22 g/L

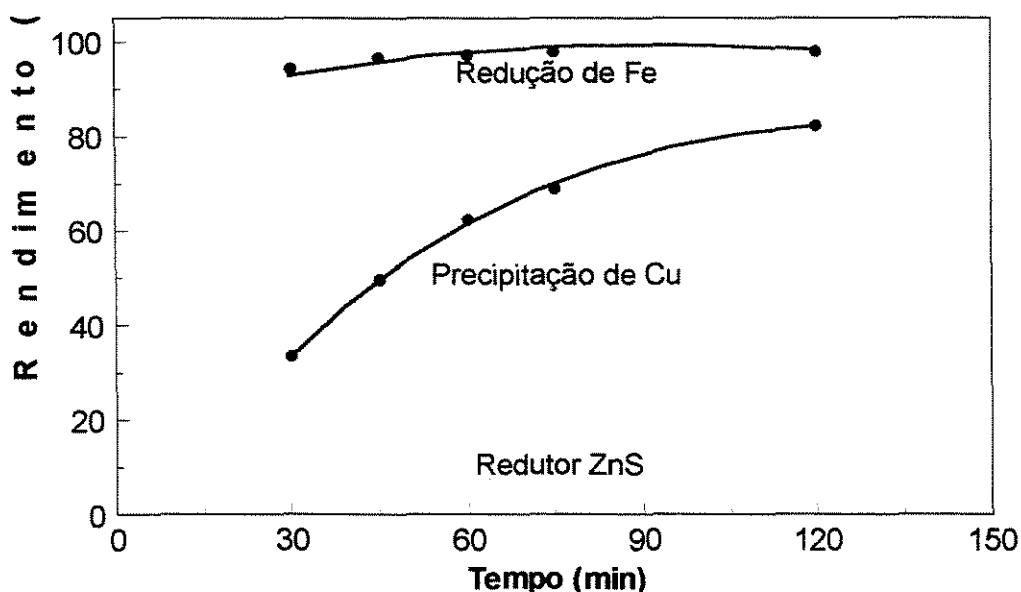


Figura V.4 - Influência do tempo de reação na redução de ferro e precipitação do cobre

O aumento da quantidade de redutor também acarreta um aumento significativo da precipitação do cobre. Na Tabela V.4 e Figura V.5 estão apresentados estes resultados. Em ambos os casos, na faixa investigada, o efeito destas variáveis sobre a redução de ferro é muito pequeno sugerindo que estes parâmetros sejam mantidos nos níveis mais baixos.

Tabela V.4 - Influência da quantidade de ZnS na redução do ferro e precipitação do cobre

MASSA DE ZnS (g)	REDUÇÃO DE FERRO (%)	PRECIPITAÇÃO DE COBRE (%)
23	97,0	36,1
24	100,0	50,0
25	100,0	50,0
26	100,0	76,4

Tempo de reação: 2 h; Temperatura: 90 °C

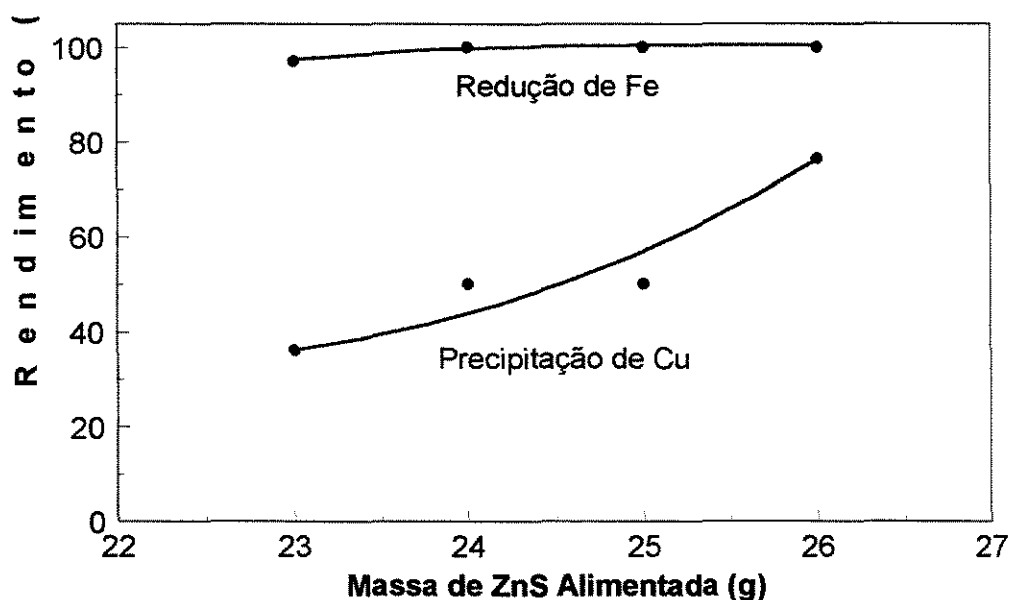


Figura V.5 - Influência da quantidade de ZnS na redução do ferro e precipitação do cobre

Com base nos resultados apresentados as condições de processo mais favoráveis para a redução do ferro presente na amostra estudada foram:

- tipo de agente redutor: ZnS
- tempo de redução: 1 h
- temperatura: 90°C
- relação redutor/licor: 226 g/l

Nestas condições o rendimento de redução de ferro é próximo de 98%.

A adição de zinco em pó, que é um dos produtos obtidos no processamento industrial da Companhia Paraibuna de Metais, ou o ZnS de alta pureza introduz um custo significativo ao processo, considerando que seriam utilizados em grandes

quantidades. Desta forma, para os ensaios posteriores, prevê-se a utilização do minério sulfetado em substituição ao ZnS.

V.3. PRIMEIRA ETAPA DE PRECIPITAÇÃO DE ÍNDIO

Após a redução do ferro, principal contaminante do índio, a solução encontra-se preparada para a etapa de precipitação seletiva do índio.

V.3.1. Separação Índio-Ferro, Base Teórica

Os diagramas Eh-pH para índio e ferro estão apresentados nas Figuras V.6 e V.7. A separação mais efetiva entre os dois elementos ocorre em um potencial negativo e valor de pH próximo de 4. Nestas condições o índio pode ser precipitado, enquanto o ferro permanece em solução como Fe^{2+} .

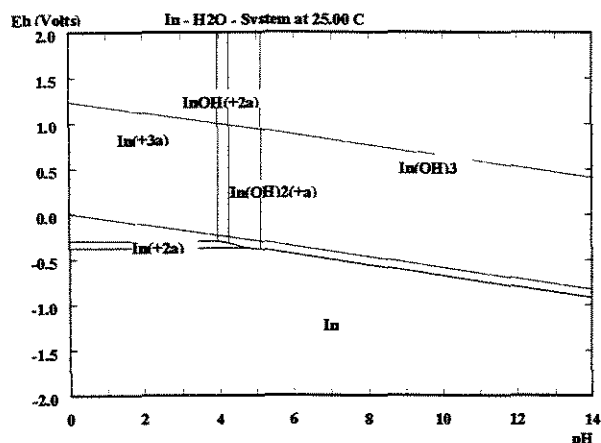


Figura V.6 – Diagrama Eh-pH para o índio

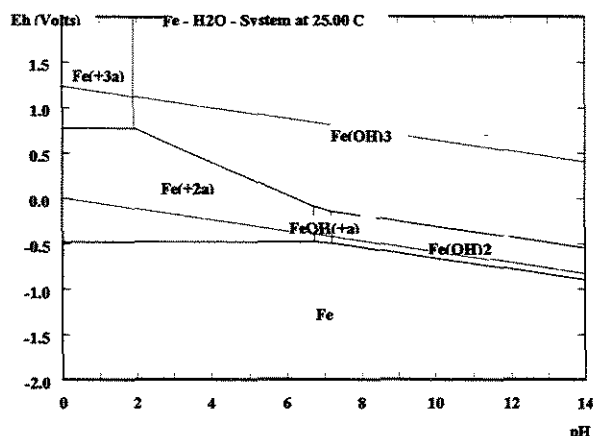


Figura V.7 - Diagrama Eh-pH para o ferro

As principais reações que ocorrem na etapa de precipitação do índio são:



Considerando que as concentrações de ferro e índio na solução alimentação são: 25.7 g/L (0.4602 mol/L) e 80 mg/L (0.697×10^{-4} mol/L) respectivamente, os valores de pH iniciais, nos quais ocorre precipitação desses metais são:

$$\text{Fe}^{2+}: \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-16}}{0,4602}} \quad \Rightarrow [\text{OH}^-] = 4,17 \times 10^{-8}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 7,4 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 6,6$$

$$\text{Fe}^{3+}: \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{0,4602}} \quad \Rightarrow [\text{OH}^-] = 4,42 \times 10^{-13}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 12,3 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 1,6$$

$$\text{In}^{3+}: \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{6,3 \times 10^{-34}}{0,697 \times 10^{-4}}} \quad \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,08 \times 10^{-10}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 9,7 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 4,3$$

Nas concentrações especificadas acima, o hidróxido de índio precipita no pH 4,3. Nesta acidez, teoricamente, todo o Fe^{2+} permanece em solução. Entretanto se íons férrico estiverem também presentes, estes irão precipitar junto com o índio.

V.3.2. Estudo de Variáveis

Nesta etapa foi estudada a influência das variáveis mais significativas do processo de precipitação de índio. Estas são: pH de equilíbrio, temperatura da solução e tempo de sedimentação.

Na Tabela V.5 e Figura V.8 são apresentados os resultados dos testes realizados para avaliar a influência do pH de equilíbrio na precipitação do índio. Esses resultados mostram que a recuperação de índio no precipitado aumenta com a redução da acidez da solução, ou seja, com o aumento do valor de pH. Entretanto, o teor de índio atinge um máximo em valor de pH próximo de 4 e começa a decrescer como consequência da precipitação do ferro. Os melhores resultados foram obtidos no pH 4, onde todo o índio foi precipitado e a contaminação de ferro foi cerca de 7,0% de alimentação. Nesta condição o teor de índio no precipitado é próximo de 1% e o ferro 6,7%.

Tabela V.5 - Influência do pH na precipitação de índio e ferro

pH	TEOR DE ÍNDIO (%)	RECUPERAÇÃO (%)	
		FERRO	ÍNDIO
3,0	0,68	1,0	8,9
3,5	0,85	6,3	70,0
4,0	1,02	6,7	100,0
4,5	0,20	10,0	100,0

Temperatura: 28 °C; Tempo de sedimentação: 30 min

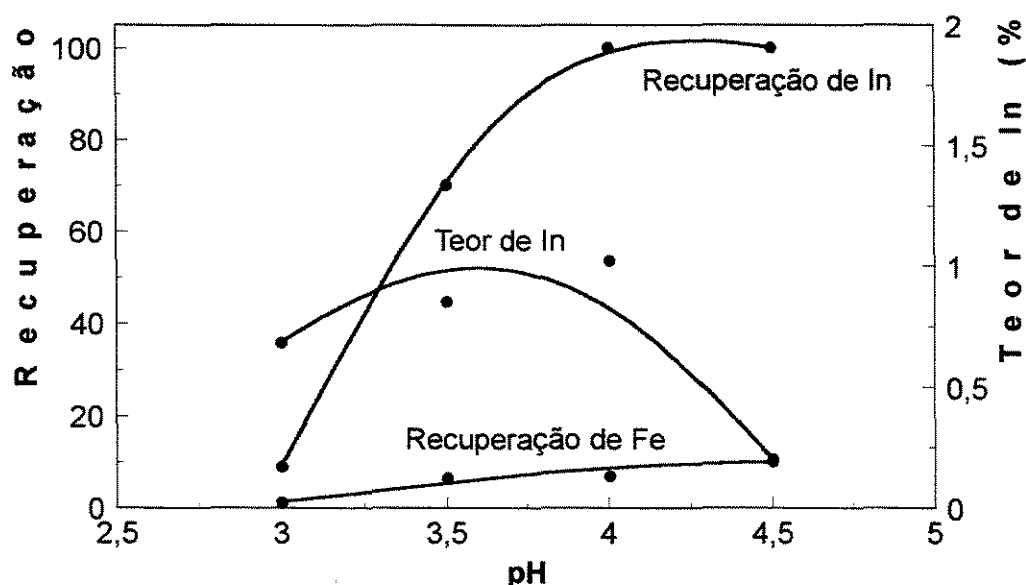


Figura V.8 - Influência do pH na precipitação de índio e ferro

Na Tabela V.6 e Figura V.9 são apresentados os resultados dos testes realizados variando a temperatura de 25 a 70°C. Esses resultados mostram que a precipitação dos metais contaminantes, notadamente o cobre e o ferro, cresce com o aumento da temperatura acarretando uma redução no teor de índio do precipitado. Nestes ensaios a recuperação de índio foi total.

Tabela V.6 - Influência da temperatura na precipitação de cobre, zinco e ferro

TEMPERATURA (°C)	PRECIPITAÇÃO (%)		
	FERRO	COBRE	ZINCO
25	6,7	0,0	1,0
40	9,3	12,7	1,3
70	9,7	18,9	0,7

Tempo de sedimentação: 30 min; pH = 4,0

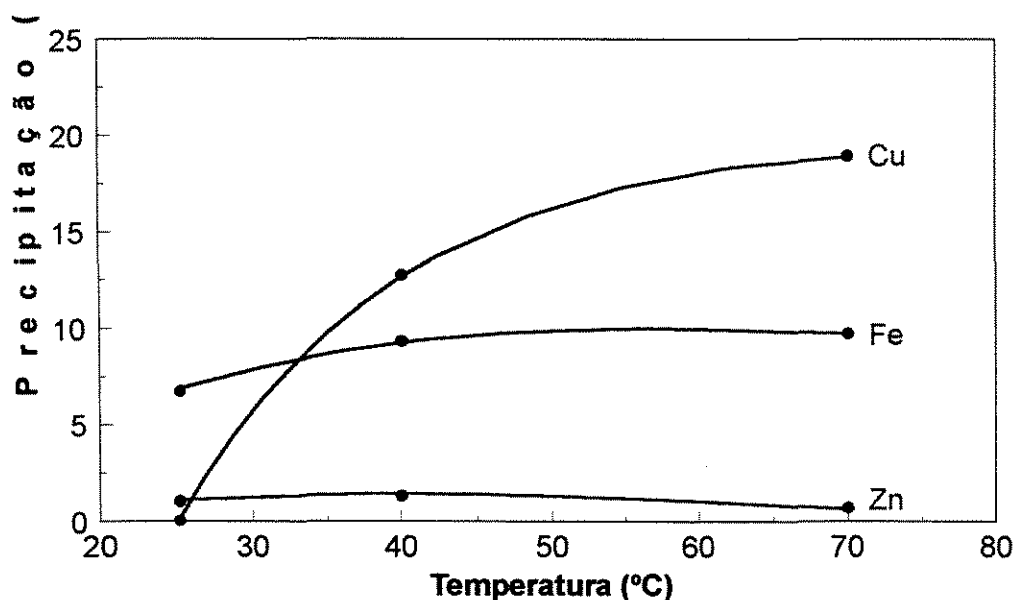


Figura V.9 - Influência da temperatura precipitação de cobre, zinco e ferro

O efeito do tempo de sedimentação na precipitação de impurezas foi estudado e está apresentado na Tabela V.7 e Figura V.10. Pode ser observado que tempos de sedimentação mais elevados acarretam maiores taxas de precipitação de cobre, zinco e ferro e portanto devem ser evitados.

Tabela V.7 - Influência do tempo de sedimentação na precipitação de cobre, zinco e ferro

TEMPO DE SEDIMENTAÇÃO (h)	PRECIPITAÇÃO (%)		
	FERRO	COBRE	ZINCO
0,5	6,7	0,0	1,0
6	8,8	5,5	3,7
20	8,0	24,4	8,6

Temperatura: 28 °C; pH = 4,0

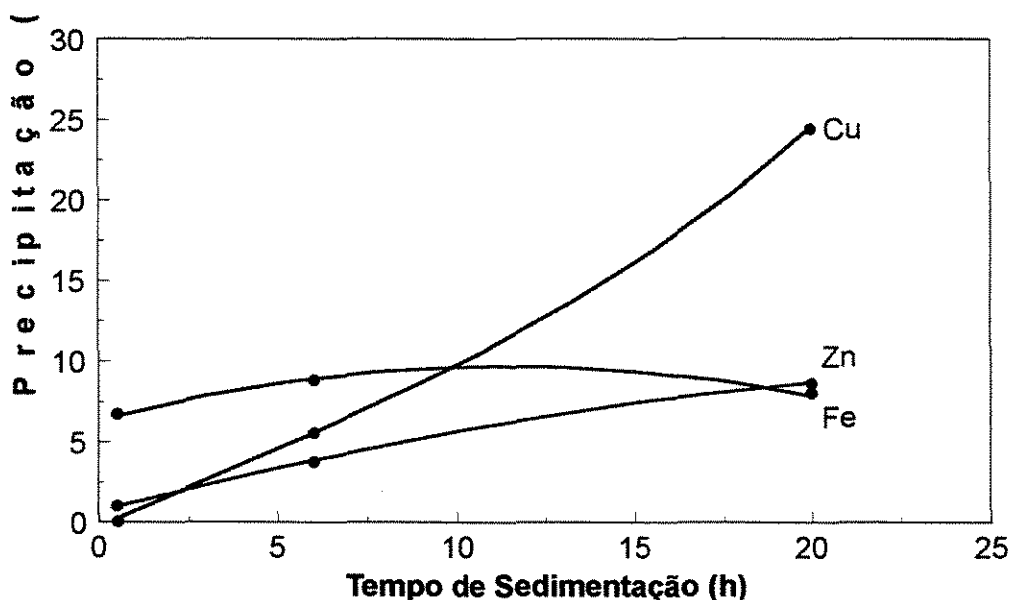


Figura V.10 - Influência do tempo de sedimentação na precipitação de cobre, zinco e ferro

V.4. SOLUBILIZAÇÃO DO PRECIPITADO

A solubilização do precipitado de índio foi feita sob lenta adição de ácido sulfúrico, em quantidades mínimas, de forma a favorecer a extração deste metal na etapa seguinte, ou seja, mantendo a acidez do meio em níveis mais baixos.

A solução resultante apresentou uma relação ferro/índio próximo de quatro, ou seja, quase cem vezes menor que a da solução de alimentação. A caracterização desta solução é apresentada na Tabela V.8 .

Tabela V.8 - Caracterização da Solução Alimentação para Etapa de Extração por Solvente.

Espécie	Concentração
In	683 mg/L
Fe	2,48 g/L
Ga	124 mg/L
Zn	9,1 g/L
Cu	0,25 g/L
H ⁺	0,3 mol/L
SO ₄ ⁻²	68,0 g/L

V.5. EXTRAÇÃO DO ÍNDIO

Testes anteriores de extração de índio a partir de solução sintética contaminada com ferro definiram as condições otimizadas de separação deste metal utilizando D2EHPA em uma concentração próxima de 2,0% [Fortes e Benedetto, 1998].

Neste trabalho foram investigadas as principais variáveis de processo, utilizando a metodologia convencional de variação de um fator de cada vez. Nesta fase, a utilização de D2EHPA como agente extratante foi considerada definida.

Os parâmetros selecionados para estudo foram:

- concentração do reagente orgânico;
- acidez da solução aquosa de alimentação;
- cinética de extração de índio e ferro.

Através destes ensaios foram definidas as condições mais favoráveis de processo nas quais fosse possível obter máxima extração de índio e mínima extração de ferro.

Na Tabela V.9 e Figura V.11 são apresentados os resultados dos testes realizados variando a concentração de D2EHPA de 1 a 5%. Estes resultados mostram que, na faixa estudada, o índio é extraído preferencialmente por este reagente e que a sua recuperação aumenta significativamente com o aumento da concentração do extratante, atingindo 98,5% de extração. Para o ferro a extração máxima foi também elevada, ou seja, de 15,3%, sugerindo a adição de um ou mais ciclos de extração/precipitação para purificação da solução rica em índio.

Tabela V.9 - Influência da concentração de D2EHPA na extração de índio e ferro

D2EHPA (%)	EXTRAÇÃO (%)	
	ÍNDIO	FERRO
1,0	26,8	3,2
1,6	44,1	4,0
2,5	78,5	9,7
5,0	98,5	15,3

Acidez $[H^+] = 0,37$; Tempo de contato: 5 min; O/A = 1

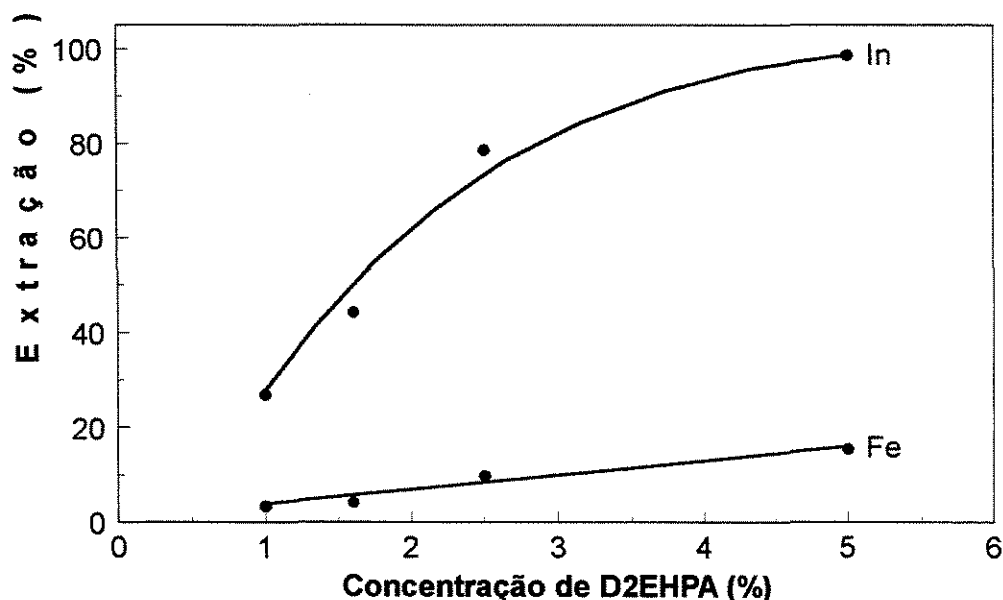


Figura V.11 - Influência da concentração de D2EHPA na extração de índio e ferro

Os resultados dos testes variando a acidez da solução aquosa de alimentação de 0,3 a 1,0 mol/L estão apresentados nas Tabela V.10 e Figura V.12 e mostram que a extração de índio decresce com o aumento dos níveis de acidez. Nos limites da faixa estudada, a recuperação de índio foi reduzida de 99 para 83% enquanto que a extração de ferro permaneceu constante e da ordem de 15%.

Tabela V.10 - Influência da acidez da solução de alimentação na extração de índio e ferro

ACIDEZ (mol/L)	EXTRAÇÃO (%)	
	ÍNDIO	FERRO
0,3	98,5	15,3
0,5	99,0	15,3
0,7	94,1	14,9
1,0	83,3	15,3

Concentração de D2EHPA: 5 %; Tempo de contato: 5 min; O/A = 1

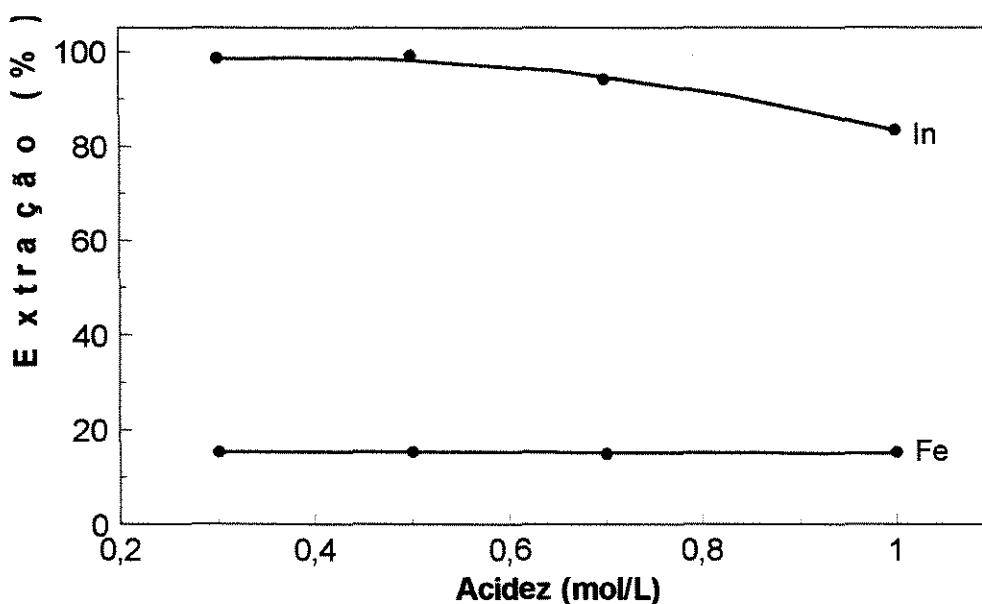


Figura V.12 - Influência da acidez da solução de alimentação na extração de índio e ferro

Foram realizados testes para avaliar o efeito do tempo de contactação sobre a percentagem de extração de índio e ferro. Os resultados destes testes estão apresentados na Tabela V.11 e Figura V.13 e mostram que a cinética de extração do índio é bastante elevada. Em apenas um minuto de reação o índio atinge o ponto máximo de extração e em seguida vai sendo parcialmente substituído pelo ferro na fase orgânica. Considerando que para obtenção da fase orgânica com baixos níveis de concentração de ferro, deverão ser mantidos baixos tempos de residência nos misturadores, este resultado é bastante interessante pois significa a possibilidade de utilização de equipamentos de dimensões menores.

Tabela V.11 - Cinética de extração de índio e ferro com D2EHPA

TEMPO (min)	TEOR		EXTRAÇÃO (%)	
	Fe (g/L)	In (mg/L)	ÍNDIO	FERRO
0,5	3,61	194	71,0	1,1
1,0	3,47	94	85,9	4,9
5,0	3,32	191	71,4	9,0
15,0	3,13	354	47,0	14,3

Teor da alimentação: Fe = 3,65 g/L e In = 668 mg/L; Temperatura: ambiente;
 acidez: 0,3 mol/L; D2EHPA: 2,5%

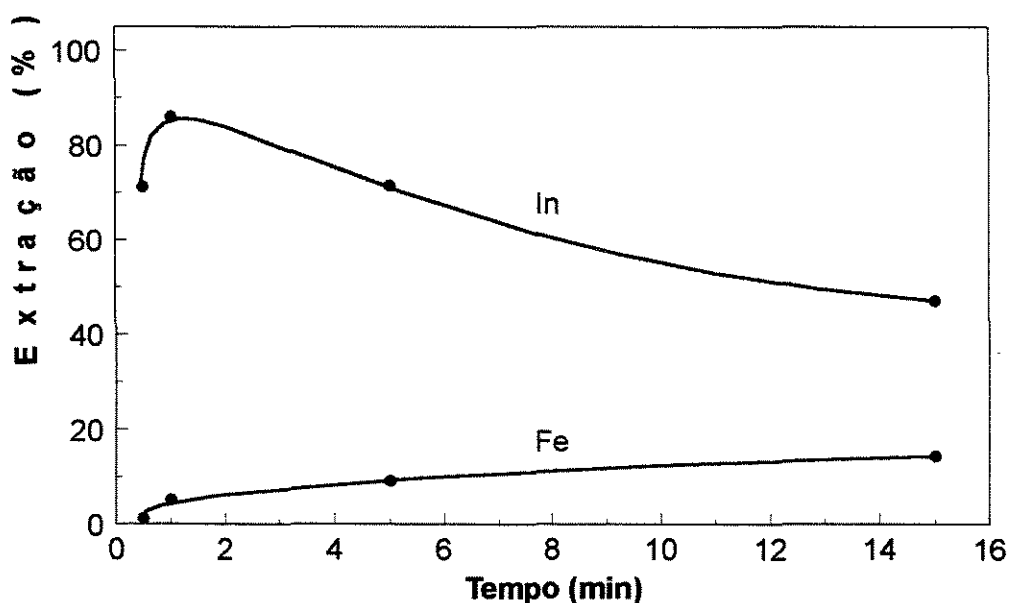


Figura V. 13 - Cinética de extração de índio e ferro com D2EHPA

Foram construídas isotermas de equilíbrio de extração de índio utilizando D2EHPA nas concentrações de 2,5% e 5%. Estas curvas estão apresentadas na Figura V.14 e mostram que a fase orgânica saturada possui um teor de índio de 0,65 e 1,1 g/L para as concentrações de 2,5% e 5,0% deste extratante, respectivamente. A contaminação de ferro

ainda é elevada, da ordem de 0,48 g/l para a solução menos concentrada e 0,94 g/L para a solução mais concentrada.

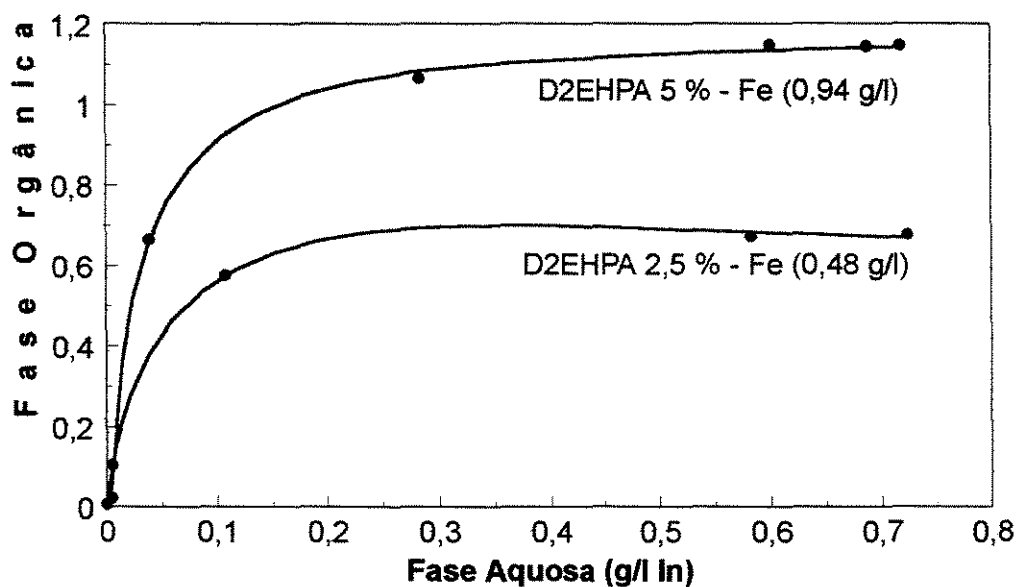


Figura V.14 - Isotermas de equilíbrio de extração de índio com D2EHPA 2,5 % e 5 %

Na Figura V.15 está apresentado o diagrama de McCabe & Thiele. Este diagrama mostra que são necessários apenas dois estágios teóricos para completa extração de índio com D2EHPA 2,5%.

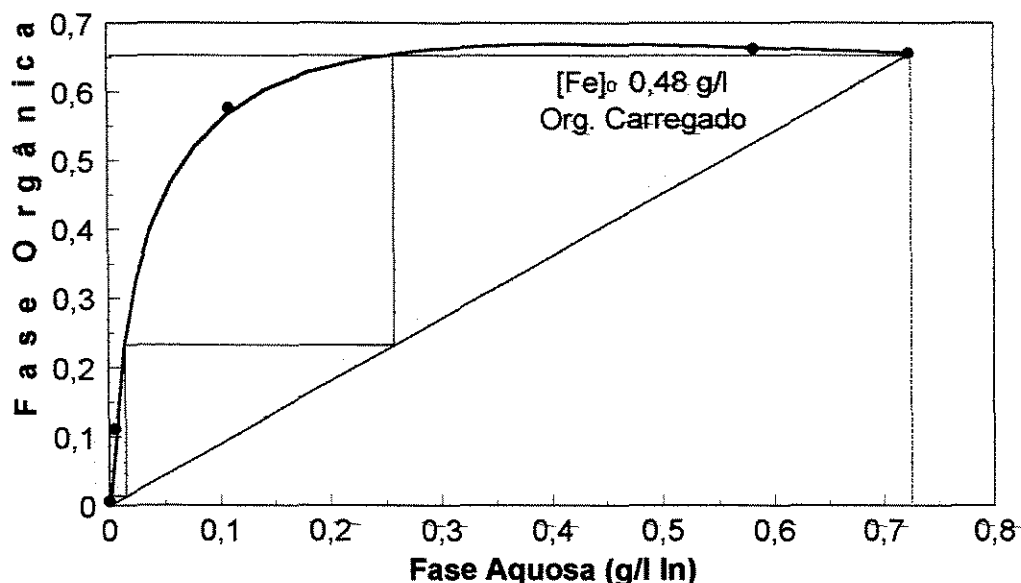


Figura V.15 - Isoterma de equilíbrio de extração de índio com D2EHPA 2,5 %

V.6. REEXTRAÇÃO DO ÍNDIO

Na Tabela V.12 e Figura V.16 está apresentado o comportamento do índio e do ferro na etapa de reextração, utilizando os ácidos sulfúricos e clorídricos na faixa de concentração de 0,5 a 5,0 mol/L.

Estes resultados mostram que em meio sulfúrico a utilização de soluções ácidas mais concentradas é favorável a uma maior reextração de índio em relação ao ferro. A medida que a acidez aumenta a reextração de índio também aumenta e a remoção do ferro se mantém praticamente constante.

O ácido clorídrico apresenta comportamento bem diferente. Embora seja um agente reextratante bem mais efetivo para ambos os elementos, apresenta maior seletividade de extração do índio para soluções mais diluídas.

Considerando que o processo industrial da Companhia Paraibuna de Metais produz e utiliza o ácido sulfúrico para lixiviação do minério e em outras etapas subsequentes, é conveniente manter este reagente como agente de reextração, apesar de apresentar menor eficiência que o ácido clorídrico para a reextração de índio. Por outro lado, o ácido sulfúrico, quando utilizado em concentrações inferiores a 5,0 mol/L, acrescenta uma grande vantagem ao processo, introduzindo um menor nível de contaminação de ferro ao produto.

Tabela V.12 - Influência da acidez na reextração de índio e ferro com H₂SO₄ e HCl.

ACIDEZ (mol/L)	H ₂ SO ₄				HCl			
	TEOR		REEXTRAÇÃO (%)		TEOR		REEXTRAÇÃO (%)	
	Fe (g/l)	In (mg/L)	Fe	In	Fe (g/l)	In (mg/L)	Fe	In
0,5	0,020	328	10,0	25,8	0,011	536	5,8	42,2
1,0	0,029	560	14,5	44,1	-	-	-	-
3,0	0,036	995	18,0	78,3	0,14	1260	69,2	99,2
5,0	0,036	1100	18,0	86,6	0,19	1260	96,7	99,2

Teor orgânico carregado: Fe = 0,20 g/L e In = 1270 mg/L; Temperatura: ambiente; O/A = 1;
 Tempo de contato: 5 min

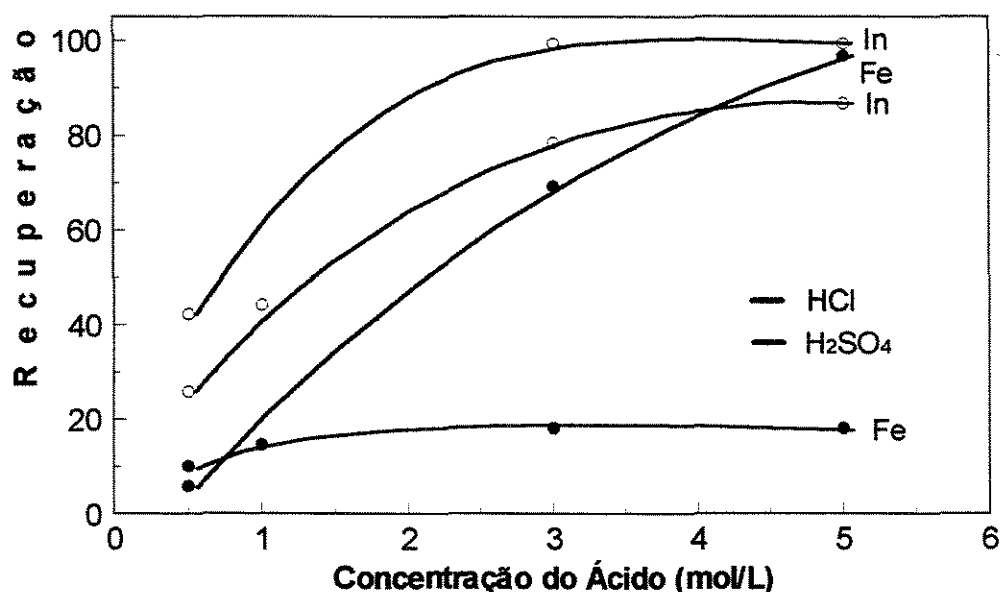


Figura V.16 - Influência da acidez na reextração de índio e ferro com H₂SO₄ e HCl.

Para definir as condições do processo contínuo foram construídas as curvas de equilíbrio utilizando ácido sulfúrico 2,0 e 3,0 mol/L. Desta forma foi possível estabelecer o número de estágios teóricos e a relação de alimentação mais indicada para se atingir o máximo rendimento. Na Tabela V.13 Figura V.17 estão apresentados os dados de equilíbrio para ambas as condições. Na figura V.18 é apresentada a isoterma de equilíbrio obtida com o ácido sulfúrico 3,0 mol/L e o traçado da reta de operação e dos estágios teóricos.

Verifica-se que são necessários seis a sete estágios para a reextração de índio, quando se utiliza o ácido sulfúrico 3,0 mol/L e uma relação de alimentação O/A próxima de 0,5. Na fase orgânica efluente ainda permanece um residual deste metal, cerca de 50 mg/L de difícil remoção, que deve recircular no sistema. Caso se utilize o ácido sulfúrico 2,0 mol/L, o número de estágios necessários para se atingir os mesmos rendimentos é bem maior, e o rendimento do processo reduz significativamente. Isto pode ser observado pelo formato da curva de equilíbrio e pela concentração da fase orgânica esgotada, cerca de 150 mg/L, representada pelo ponto que toca o eixo dos X.

Tabela V.13 - Dados de Equilíbrio de Reextração de Índio com H_2SO_4 .

H ₂ SO ₄ 2 mol/L		H ₂ SO ₄ 3 mol/L	
TEOR DE ÍNDIO (mg/L)			
ORGÂNICO	AQUOSO	ORGÂNICO	AQUOSO
150	10	37	16
168	30	53	17
198	50	70	43
248	110	113	170
358	227	283	710
585	575	283	1420
607	1128	313	2100
706	1582	393	2700
717	2025	703	2990
783	2402	-	-
736	2826	-	-

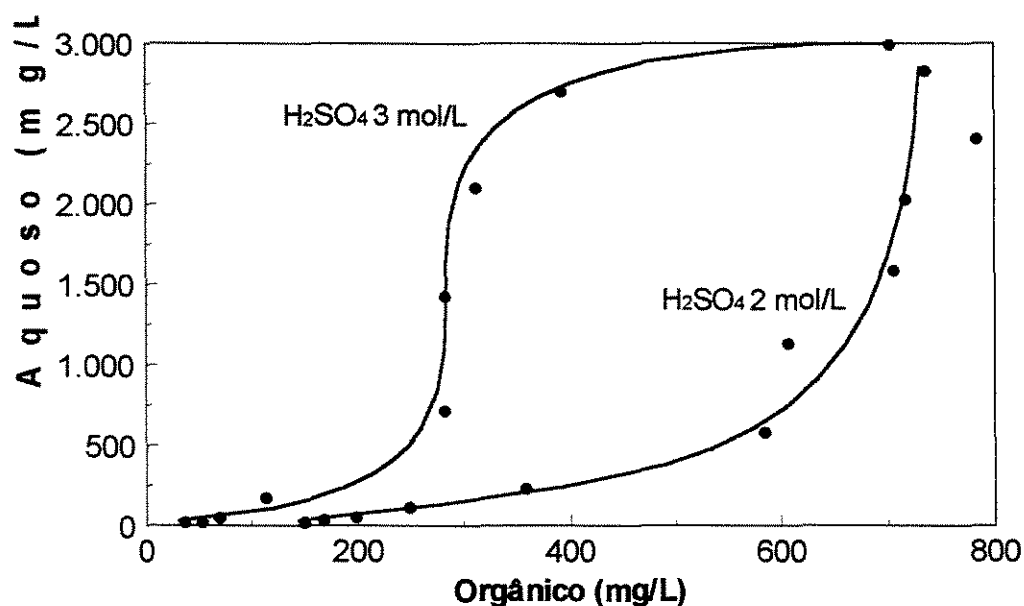


Figura V.17 - Isotermas de Equilíbrio de Reextração de Índio com H_2SO_4 2,0 e 3,0 mol/L.

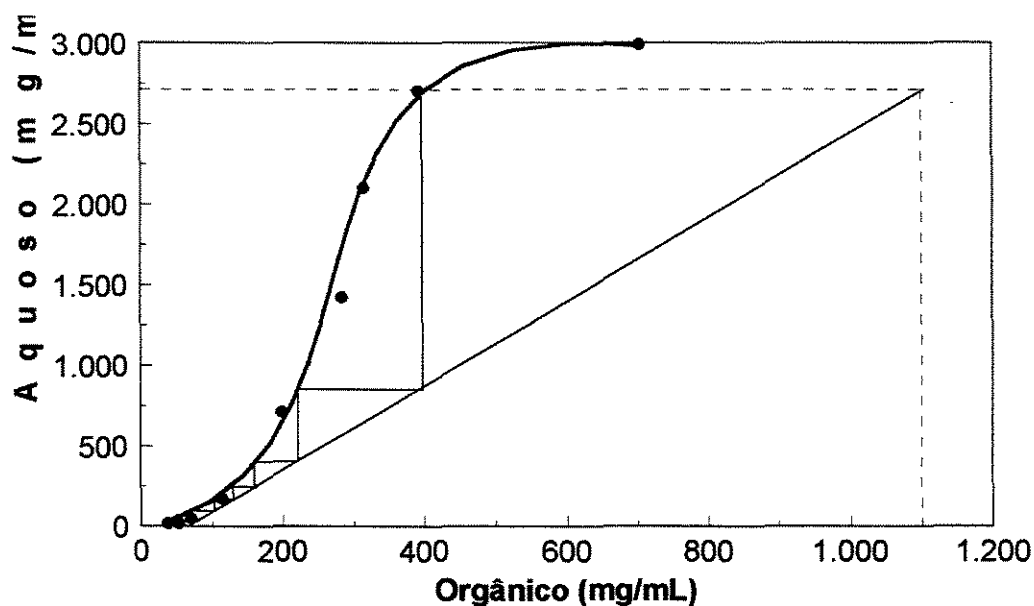


Figura V.18 - Curva de Equilíbrio de Reextração de Índio com H_2SO_4 3,0 mol/L

Com base nas informações de laboratório foram então definidas as condições dos principais parâmetros de processo para dar partida ao experimento contínuo de extração e reextração de índio, apresentadas na Tabela V.14.

Tabela V.14 - Condições operacionais para “start up” da unidade contínua

<i>Condição</i>	<i>Extração</i>	<i>Reextração</i>
Agente de extração/reextração	D2EHPA	Solução de H ₂ SO ₄
Concentração do agente	2,5 %	3,0 mol/L
Relação de alimentação(O/A)	1/1	1/2
Tempo de residência no misturador	1,0 min	5,0 min
Tempo de residência no decantador	3,0 min	15,0 min
Número de estágios	2,0	7,0
Vazão da fase aquosa de alimentação	6,0 mL/min	0,8 mL/min
Vazão da fase orgânica	6,0 mL/min	1,6 mL/min

V.7. ENSAIOS CONTÍNUOS

A partir das condições explicitadas anteriormente, foi feito o planejamento dos ensaios contínuos de extração por solventes na unidade micro piloto de misturadores-decantadores.

Na Figura V.19 está apresentado o fluxograma esquemático do processo contínuo de extração e reextração de índio, em contra corrente, utilizando o sistema de cascata de misturadores – decantadores. Inicialmente foi prevista a utilização de quatro estágios de extração e nove de reextração, conforme indicado pelas curvas de equilíbrio acrescentando-se mais dois estágios de segurança em cada etapa.

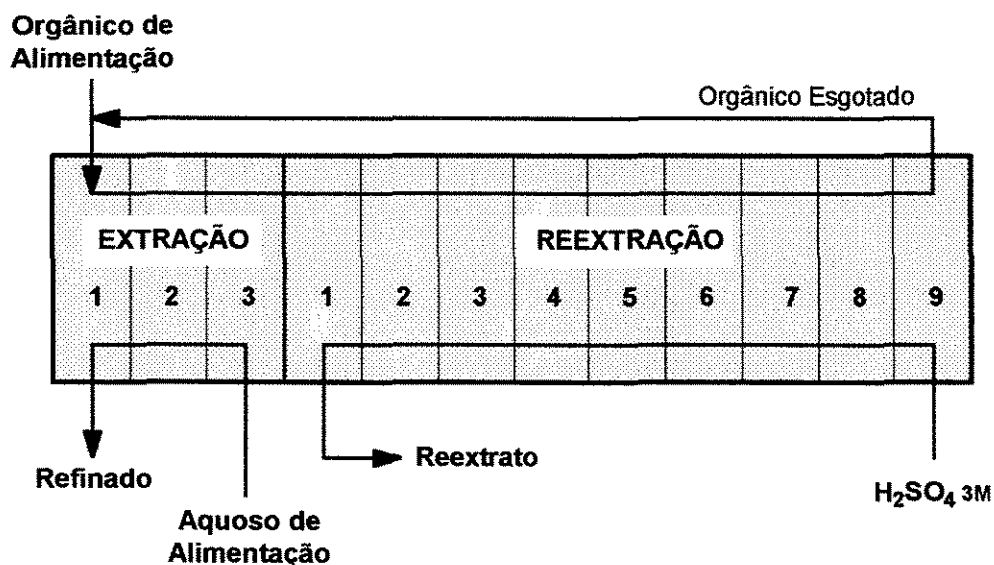


Figura V.19 – Fluxograma esquemático do processo contínuo de extração e reextração de índio

V.7.1. Preparação e Caracterização da Amostra Aquosa de Alimentação

Com o objetivo de produzir um volume de licor necessário a alimentação dos ensaios contínuos de extração e reextração de índio, foram realizados ensaios em batelada das três primeiras etapas do processo, ou seja: redução do ferro; precipitação seletiva do índio e solubilização do precipitado. Nestes ensaios foram mantidas as condições definidas no estudo de variáveis e descritas a seguir:

➤ *Redução do ferro*

- tipo de agente redutor: ZnS
- tempo de redução: 1 h
- temperatura: 90°C
- relação redutor/licor: 226 g/L

➤ ***Precipitação do índio:***

- PH (ajuste com adição de NH_4OH): 4
- Temperatura: Ambiente (25° a 30°)
- Tempo de sedimentação: 30 minutos
- Atmosfera inerte, com borbulhamento de CO_2

➤ ***Solubilização do precipitado***

- Lenta adição de ácido sulfúrico.
- Acidez final: 0,2 a 0,3 mol/L

Mantendo as condições acima especificadas, foram produzidos 10 litros de licor concentrado contendo cerca de 670 mg/L de índio. A caracterização dos principais elementos nesta solução é apresentada na Tabela V.15.

Tabela V.15 - Caracterização da solução aquosa de alimentação da etapa de extração por solventes

Elemento	Teor
In	670 mg/L
Fe	2,97 g/L
Zn	9,50 g/L
Cu	0,29 g/L
Ga	130mg/L
SO_4^{-2}	32,6 g/L
Acidez	0,25 mol/L

V.7.2. Planejamento dos Experimentos

Foram realizados seis ensaios contínuos, denominados corridas C1 a C6, que tiveram como objetivo estabelecer uma condição favorável à separação de índio com grau de pureza dentro dos níveis requeridos para esta etapa do processo. Cada corrida teve duração superior a 12 (doze) horas, período correspondente a duas até três vezes o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

Em todos os ensaios foi mantida a concentração do agente extratante D2EHPA em 2,5%, diluído em exxsol.

Os resultados dos ensaios anteriormente realizados foram utilizados para definição das condições de processo que seriam ajustadas em cada uma das seis corridas contínuas. O objetivo destes testes foi determinar as melhores condições para obtenção de rendimentos máximos de extração e reextração do índio. Os parâmetros considerados nesta fase foram: número de estágios; relação de alimentação (razão entre a vazão da fase orgânica alimentada e a vazão da fase aquosa de alimentação) e concentração do ácido sulfúrico na etapa de reextração.

Considerando que o ácido sulfúrico mais diluído poderia favorecer a reextração seletiva do ferro, posteriormente foi realizado um ensaio introduzindo no circuito três estágios de lavagem, com o objetivo de reduzir a contaminação deste elemento no produto final.

Na Tabela V.16 encontra-se uma síntese das principais condições operacionais destes ensaios. Os valores assinalados em destaque representam as variáveis alteradas nas diversas corridas. No Anexo II são apresentadas as condições e resultados de cada ensaio.

Tabela V.16 - Condições operacionais dos ensaios contínuos

ETAPA / Parâmetro		C1	C2	C3	C4	C5	C6
EXTRAÇÃO	Nº de estágios	4	4	3	3	4	4
	Relação de alimentação (O/A)	1	1	1	1/2	2/3	2/3
LAVAGEM	Nº de estágios	-	-	-	-	3	-
	Relação de alimentação (A/O)	-	-	-	-	1	-
	Concentração H ₂ SO ₄ (mol/L)	-	-	-	-	0,25	-
REEXTRAÇÃO	Nº de estágios	9	9	9	-	-	12
	Relação de alimentação (A/O)	1/5	1/2	1	-	-	1
	Concentração H ₂ SO ₄ (mol/L)	3,0	3,0	3,0	-	-	1,0

V.7.3. Cálculo das Vazões de Alimentação e Tempos de Residência

Para elaboração do cálculo das vazões das fases aquosa e orgânica e tempos de residência correspondentes, foram considerados os seguintes volumes reais dos compartimentos das células (medidos após agitação da solução):

- Misturador: 12 mL
- Decantador: 36 mL

A título de exemplo, a seguir são apresentados os cálculos referentes à corrida C1. Para as demais corridas foi utilizado procedimento similar.

➤ Corrida C1- Etapa de extração:

As vazões de alimentação foram calculadas considerando a vazão do aquoso (Q_A), a vazão do orgânico (Q_O), a capacidade do misturador (V) e o tempo de residência (t) através da seguinte equação:

$$Q_A + Q_O = \frac{V}{t}$$

Os tempos de residência previamente definidos foram:

- Misturador = 1,0 min
- Decantador = 3 x 1,0 = 3,0 min

Sabendo que a relação de fases é igual a 1 temos:

$$Q_A = Q_O$$

logo:

$$\Rightarrow Q_A = 6 \text{ mL} / \text{min}$$

$$\Rightarrow Q_O = 6 \text{ mL} / \text{min}$$

O tempo de residência total na etapa de extração é:

$$T = 4 \times (1,0 + 3,0) = 16,0 \text{ min}$$

➤ ***Corrida C1- Etapa de reextração:***

As vazões de alimentação foram calculadas considerando a vazão do aquoso (Q_A), a vazão do orgânico (Q_O), a capacidade do misturador (V) e o tempo de residência (t) através da seguinte equação:

$$Q_A + Q_O = \frac{V}{t}$$

Os tempos de residência foram previamente definidos nos seguintes níveis:

- Misturador = 5,0 min
- Decantador = 3 x 5,0 = 15,0 min

Sabendo que a relação de fases é igual a 5 temos:

$$Q_o = 5 \cdot Q_A$$

logo:

$$\Rightarrow Q_A = 0,4 \text{ mL} / \text{min}$$

$$\Rightarrow Q_o = 2,0 \text{ mL} / \text{min}$$

O tempo de residência total desta etapa é:

$$T = 9 \times (5,0 + 15,0) = 180,0 \text{ min}$$

V.7.4. Discussão dos Resultados

Os resultados experimentais dos ensaios realizados, corridas C1 a C6, estão apresentados no Anexo II. Na Tabela V.17 estão sintetizados os principais resultados extraídos destes testes. A caracterização dos principais elementos presentes no efluente final da etapa de extração, refinado, é mostrada na Tabela V.18. Comparando estes resultados com a caracterização da amostra de alimentação, Tabela V.15, observa-se que ocorreu um pequeno aumento da acidez do meio, decorrente da reação de troca iônica de extração de índio e ferro pelo H^+ da molécula de D2EHPA. Os teores dos elementos gálio, zinco e cobre não sofreram alterações, indicando que estes metais não foram extraídos.

Tabela V.17 - Resultados experimentais obtidos nos ensaios contínuos

ETAPA	VARIÁVEL RESPOSTA	C1	C2	C3	C4	C5	C6
EXTRAÇÃO	Teor In no refinado (mg/L)	ND	ND	ND	15	ND	ND
	Teor Fe no refinado (g/L)	2,30	2,30	2,40	2,60	2,42	2,42
	Extração In (%)	99	99	99	97,8	99	99
	Extração Fe (%)	33	22,6	19,2	12,5	17,7	17,7
LAVAGEM	Teor In no efluente da lavagem (mg/L)	-	-	-	-	267	-
	Teor Fe no efluente da lavagem (g/L)	-	-	-	-	0,27	-
	Remoção In (%)	-	-	-	-	27,3	-
	Remoção Fe (%)	-	-	-	-	31,6	-
REEXTRAÇÃO	Teor In no reextrato (mg/L)	838	895	666	-	-	692
	Teor Fe no reextrato (g/L)	1,97	1,20	0,50	-	-	0,71
	Reextração In (%)	26,8	69,8	99	-	-	71,2
	Reextração Fe (%)	59,8	88,2	100	-	-	83,9

Tabela V.18 - Caracterização do efluente aquoso da etapa de extração..

Elemento	Concentração
Gálio	128 mg/L
Índio	<7 mg/L
Ferro	2,32 g/L
Zinco	9,50 g/L
Cobre	0,29 g/L
Acidez	0,36 mol/L

A partir de uma análise dos resultados apresentados na Tabela V.17 verifica-se que:

- nas condições estudadas, o rendimento de extração de índio é bastante elevado, ou seja, utilizando D2EHPA na concentração de 2,5% e três estágios de misturadores - decantadores foi possível atingir a máxima extração deste elemento, desde que não foi detectado a presença deste metal no efluente aquoso da etapa de extração;
- nestas condições ocorreu uma baixa extração de ferro, de 17 a 20%. Entretanto, mesmo em níveis baixos, a presença de ferro compromete a qualidade do produto final. Assim, estes níveis deverão ser minimizados através de incorporação ao sistema de etapas de purificação do produto.
- a etapa de lavagem, como alternativa para redução dos níveis de contaminação de ferro no concentrado de índio, não se mostrou efetiva, considerando que levou a perdas substanciais de índio, além de apresentar baixos rendimentos de remoção de ferro;
- os rendimentos de reextração com ácido sulfúrico foram bastante elevados, superiores a 99%. Visando melhorar a seletividade da separação de ferro e índio, outros reextratantes devem ser testados. Nesta etapa foram utilizados nove estágios de misturadores – decantadores e ácido sulfúrico 3,0 mol/L;
- o teor de índio no reextrato aquoso final, obtidos nos ensaios realizados, poderá ser elevado utilizando menores relações de alimentação A/O na etapa de reextração.
- a melhor condição de recuperação de índio desses experimentos foi obtida na corrida C3 onde foram utilizadas somente as etapas de extração e reextração. Nesta condição foi obtido um reextrato de índio com a menor contaminação de ferro, 0,5g/L. Entretanto, esse valor ainda representa um produto intermediário com 43% de ferro. Esses resultados sugerem a introdução de um novo ciclo de purificação de índio.

A Figura V.20 apresenta o perfil de concentração de índio na fase aquosa dos estágios de extração e reextração da corrida C3. Verifica-se que o número de estágios utilizados na etapa de extração pode ser reduzido de 3 para 2 sem prejuízo dos rendimentos do processo. Quanto à etapa de reextração, observa-se que o número de estágios está bem dimensionado uma vez que ocorre um decréscimo gradativo no teor de índio entre os estágios atingindo a concentração mínima no último misturador.

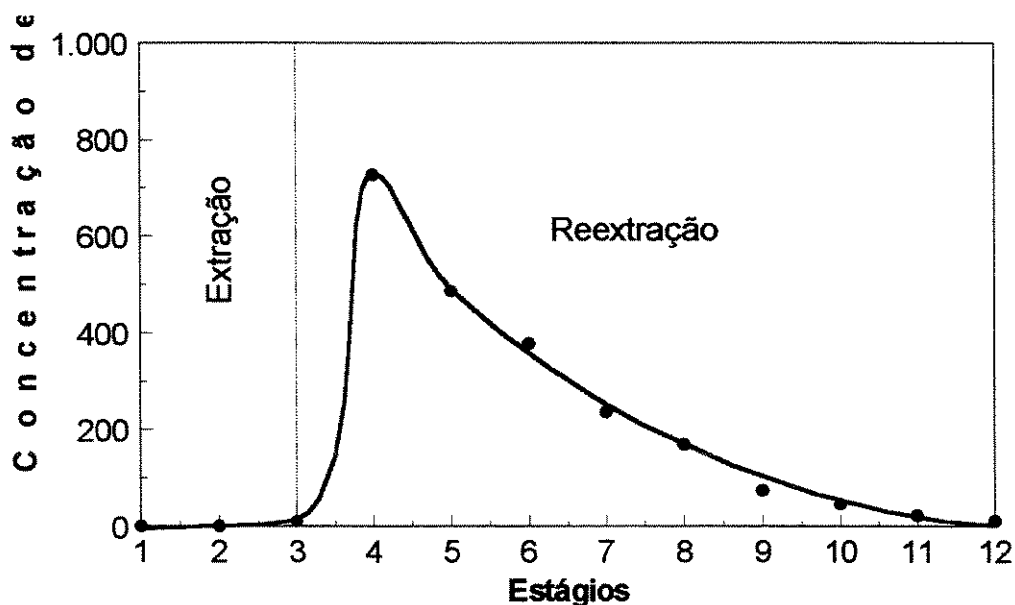


Figura V.20 – Perfil de concentração de índio na fase aquosa dos estágios de extração e reextração da corrida C3

V.7.5. Segunda Etapa de Precipitação do Índio

O produto final efluente do processo de extração por solventes, contendo praticamente todo o índio presente na alimentação, ainda retém uma quantidade significativa de ferro. Conforme mostrado no item anterior, não foram detectados neste produto, outros metais através da metodologia convencional de análise química por via úmida.

Com o objetivo de elevar a pureza do concentrado de índio, foram realizados ensaios de precipitação seletiva deste elemento utilizando procedimento similar ao descrito na primeira etapa de precipitação. A redução do ferro foi feita através da adição de ZnS seguida da precipitação do índio, com ajuste do pH entre 4,5 e 5,0, sob atmosfera inerte. Com base em testes exploratórios realizados, foi definido um excesso de 100% do agente redutor em relação à quantidade estequiométrica. Nestas condições foi obtida uma boa seletividade de separação do índio. Ocorreu precipitação praticamente total deste metal e somente 0,08% do ferro alimentado no circuito, levando a um produto final com teor de índio próximo de 80%. Na Figura V.21 está apresentado o fluxograma com balanço de massa e metalúrgico do processo global de separação do índio. Vale ressaltar que no concentrado final de índio não foram detectados o zinco, o cobre e o gálio.

Diante destes resultados sugere-se adição de um novo ciclo de purificação do índio através da técnica de extração por solventes de forma a obter um concentrado com teor deste metal acima de 95%.

Na Figura V.22 está apresentada a evolução dos níveis de índio nas diversas etapas do processo de recuperação do índio. Observa-se que a relação In/Fe foi significativamente crescente da alimentação para a etapa final de extração atingindo níveis de concentração da ordem de 1300 vezes. Esses resultados indicam que a introdução de uma etapa adicional de purificação, utilizando a técnica de extração por solventes e a metodologia desenvolvida, poderá levar à obtenção de um concentrado de índio dentro das especificações adequadas à etapa de eletrólise para produção do metal nos níveis de pureza desejados.

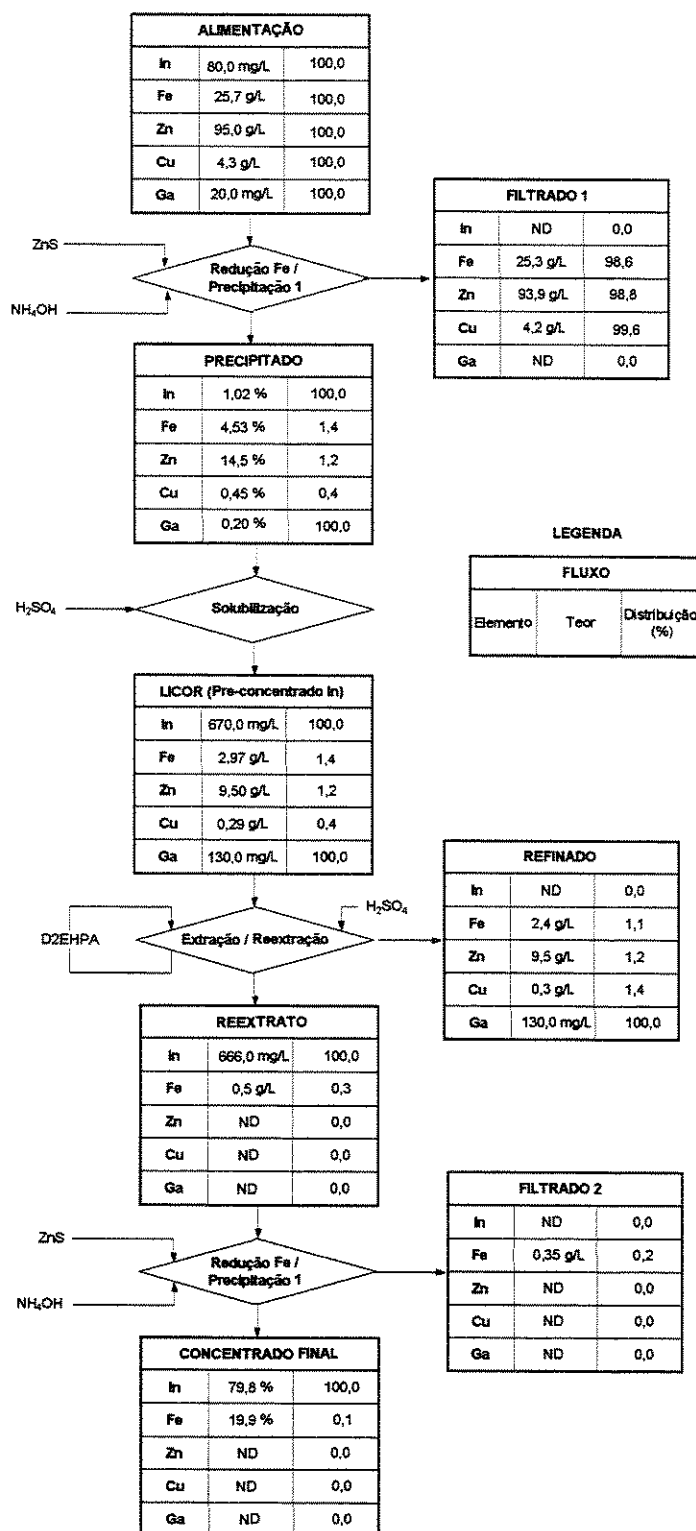


Figura V.21 – Balanço de massa e metalúrgico do processo – Corrida C3

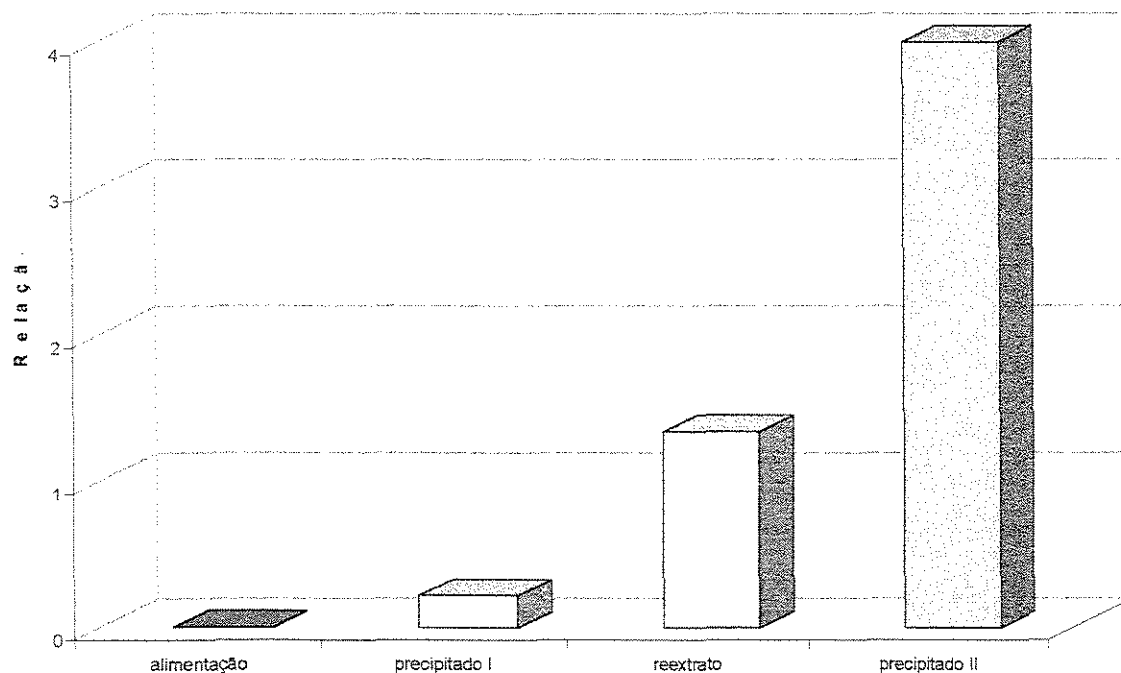


Figura V.22 – Evolução dos níveis de concentração de índio nas diversas etapas do circuito.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foi feito um levantamento atualizado do estado da arte relativo à recuperação do índio presente em efluentes industriais. Este estudo representa um avanço significativo quando comparado às técnicas reportadas na literatura, principalmente pela combinação das etapas de extração por solventes e precipitação seletiva no fluxograma de processo definido

Os estudos realizados com soluções sintéticas permitiram definir a utilização do D2EHPA como extratante do índio em meio sulfúrico. Além disto, foi possível definir os níveis dos principais parâmetros do processo de extração de índio em presença de elementos contaminantes, notadamente ferro e gálio.

Utilizando o licor efluente da etapa de lixiviação do zinco da Companhia Paraibuna de Metais foi possível definir o fluxograma geral do processo de recuperação do índio, que consistiu das seguintes etapas:

- Redução do ferro;
- Precipitação seletiva do índio;
- Solubilização do precipitado;
- Extração do índio;
- Reextração do índio;
- Precipitação seletiva do índio.

Para a redução do ferro, presente na amostra em elevada concentração, foi selecionado o ZnS como o redutor mais eficiente, utilizado com um excesso de 20% em relação à quantidade estequiométrica, à temperatura de 90°C, atingindo-se rendimento superior a 98%.

Na etapa seguinte, de precipitação seletiva do índio, o pH foi ajustado para um valor próximo de quatro com solução de hidróxido de amônio. Neste pH, a maior parte do ferro é mantido em solução na forma reduzida. Nessa condição foi obtido

um precipitado com teor de índio próximo de 1%. As recuperações de índio e de ferro foram 100% e 6,7%, respectivamente.

A temperatura e o tempo de precipitação mostraram uma influência significativa sobre a pureza do precipitado de índio, como consequência da co-precipitação de outros metais. Foi observado que as maiores taxas de precipitação de cobre, zinco e ferro ocorreram com tempo de sedimentação e temperatura mais elevados sugerindo níveis mais baixos destas variáveis.

O precipitado obtido na etapa anterior foi solubilizado com a adição de ácido sulfúrico. A solução resultante apresentou uma relação ferro/índio próximo de quatro, ou seja, cerca de cem vezes menor que a da amostra de alimentação. Esta solução contendo todo o índio, porém com uma quantidade significativa de outras impurezas, notadamente o ferro, foi processada na etapa de extração por solventes para redução dos níveis dos contaminantes. A partir do estudo em escala de bancada, foi proposto um sistema contínuo composto de uma bateria de misturadores – decantadores contendo quatro estágios de extração e nove estágios de reextração.

Para a extração de índio foi utilizado o extratante D2EHPA, na concentração de 2,5%, atingindo-se rendimentos de extração deste elemento bastante elevados, superiores a 99%, desde que não foi possível detectar a presença de índio no efluente aquoso da etapa de extração. Nas condições estudadas ocorreu uma extração significativa de ferro, próximo de 20%, o que compromete a pureza do concentrado de índio, sugerindo a incorporação de etapas adicionais de purificação.

A etapa de lavagem, introduzida com o objetivo de reduzir a contaminação de ferro, não se mostrou efetiva, pois, além dos baixos rendimentos de remoção de ferro, acarretou perdas substanciais de índio, indicando ser desnecessária sua incorporação ao circuito.

Na reextração de índio foram atingidos os melhores resultados quando foi utilizado o ácido sulfúrico 3,0 mol/L. Entretanto, a reextração com este ácido não

apresentou seletividade, tendo sido obtidas recuperações de índio e de ferro similares. Nas condições definidas e utilizando nove estágios de misturadores – decantadores, a reextração destes elementos foi superior a 99%. A seletividade de separação índio-ferro, poderá ser melhorada através da utilização de agentes de reextração sugeridos pela literatura.

Finalmente, a pesquisa realizada permitiu a obtenção de um pré-concentrado com teor de índio da ordem de 80% e recuperação total deste elemento. A introdução de um ciclo adicional de purificação, composto pelas etapas de extração e precipitação, poderá elevar o teor de índio do concentrado final acima 99%.

Este estudo irá subsidiar a implantação de uma unidade piloto a ser instalada junto a Companhia Paraibuna de Metais, com vistas a aplicação industrial do processo de recuperação de índio. Além disto, a utilização da técnica de extração por solventes, com grande aplicação em outros países e ainda incipiente no Brasil, representa uma elevada contribuição tecnológica uma vez que cria perspectivas para recuperação de outros metais de elevado valor agregado e redução do impacto ambiental decorrente da deposição de metais pesados em bacias de rejeitos industriais.

Como continuidade desta pesquisa, sugere-se a realização de um estudo experimental, visando a recuperação de gálio contido no refinado efluente da etapa de extração. Estudos anteriores, com solução sintética, indicaram a viabilidade de extração deste metal com D2EHPA utilizado em concentrações mais elevadas, acima de 0,3 mol/L.

Ressalta-se que esse projeto irá subsidiar a implantação de uma unidade piloto a ser instalada junto a Companhia Paraibuna de Metais para comprovação da viabilidade técnica e levantamento dos parâmetros de viabilidade econômica do processo, visando sua possível implementação industrial. Esta pesquisa, financiada com recursos do PADCT, abre perspectivas para redução de impacto ambiental com retorno econômico favorável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BONORA, R., ZONER, D. In: ECC1 – THE FIRST EUROPEAN CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING, 1997, Florence. *Proceedings...* Florence, 1997. p.3019.
- BREWIS, T. et al. *Metals and Minerals Annual Review*. London: Mining Journal Ltd, 1995.
- DORAN, H.M. et al., Anaconda Copper Mining Comp., US 2.384.610, 1940.
- DUTRIZAC, J.E., MINGMIN, D. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM – WORLD ZINC' 93, 1993. Publ. Australas. Inst. Min. Metall., 1993. p.365.
- FILHO, W.M., FILHO, T.T., WELSH, J. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ZINC AND LEAD PROCESSING, 1998. Calgary. *Proceedings...*, Calgary, 1998.
- FOSSI, P., SAMBARINO, E., US 4.372.922, 1983.
- GUERZIERO, R., MEREGALLI, L., ZANG, X. In: ISEC'96 – INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE, 1986, Frankfurt. *Proceedings...* Frankfurt, 1986. p.585.
- HABASHI, F. *Handbook of Extractive Metallurgy*. New York: Wiley-VCH, 1997. v. III, 1183-1757 p.
- HALSALL, P., Capper Pass Limited, GB 2.109.008 A, 1982.
- HANSON, C., *Chem. Eng.*, v.75, p.76, 1978.
- HOFFMANN, J.H. *JOM*, v.43, n.4, p.18, 1991.
- HUNT, B.G., WHITE, C.E.T., KING, R. A. *C.I.M. Bulletin*, v.52, p.359, 1959.
- INOUE, K.; BABA, Y.; YOSHIZUKA, K. *Hydrometallurgy*, v.19, p.393, 1988.

- KAZUHIRO, A. et al. In: NON-FERROUS SMELTING PROCESSING INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 1995. *Proceedings...* Ed. T. Lehner, 1995. p.131.
- KIRK, R.E., OTHMER, D.F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 2nd ed. New York: Juterscience, 1966. v.10, p. 581.
- KLEINERT, R. *Min. Mag.*, v.83, p.146, 1950.
- KRAJEWSKI, W. et al., Pressag Aktiengesellschaft Metal, US 4.666.686, 1987.
- LOGSDAIL, D.H., SLATER, M.J. *Handbook of Solvent Extraction*. USA: T.C. Lo, M.H.I. Baird and C. Hanson, John Wiley & Sons, Section 11.2, 1983.
- MILLS, J.R., HUNT, B.G., TURNER, G.H.J. *Electrochemic Soc.*, v.100, p.136, 1953.
- MILLS, J.R., KING, R.A., WHITE, C.E.T. *Rare Metals Handbook*, cap.13, p.220, 1990.
- MILNER, E.F., VAN BEEK, W.A. In: ANNUAL CONFERENCE OF METALLURGISTS OF METALLURGICAL SOCIETY OF CIM, 24, 1985, Vancouver. *Proceedings...* Vancouver, 1985.
- MOELLER, HOPKINS, B. S. *Trans. Electrochemic Soc.*, v.93, p.84, 1948
- MORELLO, V.S., POFFENBURGER, N. *I.E.C.*, v.42, p.1021, 1950.
- NEVES, A.M.P. Commodities Minerais. *Gazeta Mercantil*, Belo Horizonte, 05 março 1998. Finanças & Mercados, B-17.
- PEDRON, M.Q., BOTELHO, M.C. Relatório Preliminar do Projeto Estratégias para Difusão da Tecnologia de Extração por Solventes. Belo Horizonte: Nota Interna/CDTN, 1995.
- PERRI, R. et al., Cominco Ltd, CA 1.218.237, 1987.

PILHOFER, T., SCHROTER, J. *Ger. Chem. Eng.*, v.9, p.1, 1986.

PRATT, H.R.C. *Ind.Chem.*, (a) 437, (b) 475, (c) 597 (1954) e (d) 552 (1955).

PRATT, H.R.C., HANSON, C. *Handbook of Solvent Extraction* editado por T.C. Lo, M.H.I Baird e C. Hanson, John Wiley & Sons, USA (1983).

PRODUCT INFORMATION BULLETIN: 'DEHPA' METAL EXTRACTANT.
Richmond: Albright & Wilson Americas Inc., 1988.

REISSINGER, K., SCHROTER, J. *Chem. Eng.*, v.85, p.109, 1978.

REYNOLDS J., WILLIAMS A.R., Hazen Research Inc., USA, CA 1.188.105, 1985.

RICKELTON, W.A., Cyanamid Canada Inc., US 5.344.567, 1994.

RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W. *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Part I*. New York: Elsevier, 1984. 361 p.

RODRÍGUEZ de San Miguel, E. et al. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v.13, n.1, p.109, 1995.

SATO, T et al. In: ISEC'96 – INTERNATIONAL SOLVENT EXTRACTION CONFERENCE, 1996, Melbourne. *Proceedings...* Melbourne. 1996. v.1, p.559.

SATO, T et al. *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*, v.101, n.1, p.567, 1986.

SHMIDT, V.S. *Amine Extraction*. Jerusalém: Keter Press, 1971. 210 p.

STICHLMAIR, J. *Chem. Ing. Technik*, v.52, p.253, 1980.

TAKAYANAGI, S., YAJHNA, K. In: ANNUAL CONFERENCE OF METALLURGISTS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF CIM, 22, 1983, Edmonton. *Proceedings...* Edmonton, 1983.

TOMII et al., Toho Aen Kabushiki Kaisha, US 4.292.284, 1981.

TREYBAL, R.E. *Mass-Transfer Operations*. 3th ed. Singapore: McGraw-Hill International Editions, 1988. 784 p.

VON BERG, R.L., WEIGANDT, H.F. *Chem. Eng.*, v.59, p.189, 1952.

VON FISCHER, E., STEINER, L., HARTLAND, S. *Ger. Chem. Eng.*, v.6, p.288, 1983.

ZHOU, T. et al. *JOM*, v.41, n.6, p.36, 1989.

ANEXO I

ESTUDOS REALIZADOS COM SOLUÇÃO SINTÉTICA

ARTIGOS PUBLICADOS

SÉPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 30(17), pp. 3339–3349, 1995

Recovery of Rare Metals with a New Organophosphorus Extractant

JEANETH DOS S. BENEDETTO
and MARIA LUCIA DE L. SOARES

CNEN, NATIONAL NUCLEAR ENERGY COMMISSION OF BRAZIL
CDTN, CENTER FOR DEVELOPMENT OF NUCLEAR TECHNOLOGY
CIDADE UNIVERSITARIA
PAMPULHA-CX, POSTAL 941, CEP: 30161-970, BELO HORIZONTE-MG-BRAZIL

ISHWINDER GREWAL and DAVID B. DREISINGER

DEPARTMENT OF METALS AND MATERIALS ENGINEERING
THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA
6350 STORES ROAD, VANCOUVER, BRITISH COLUMBIA V6T 1Z4, CANADA

ABSTRACT

This work studies a new organophosphorus extractant, DS5834, developed by Zeneca Specialties, which has been shown to be efficient for removing metal ion impurities. The new reagent is a formulation of a type similar to M2EHPA, a monoester, diacid phosphate extractant, but with a lower reported water solubility. A preliminary study was undertaken to determine if DS5834 is effective for the recovery of gallium, indium, and germanium, and the separation of samarium and gadolinium from acid solutions by solvent extraction. The results showed that DS5834 is a strong extractant for all of the metals studied except germanium, which was not extracted. It is not selective for the rare earth elements samarium and gadolinium, and consequently is not effective for the separation of these metals. Iron is also extracted by this reagent but with a lower distribution factor.

INTRODUCTION

Gallium and germanium are assuming increasingly important roles in industry owing to their technological and strategic applications. The demand for these metals is expected to increase significantly over the next 10 years.

3339

Copyright © 1995 by Marcel Dekker, Inc.

More than 95% of the gallium consumed in the United States is used in GaAs devices which have extensive electronics applications including light emitting diodes, laser diodes, fiber optics, and semiconductors. Gallium arsenide semiconductors are potentially 25 times faster than conventional silicon devices (1).

The major uses for germanium are in infrared optics, fiber optics systems, optical detectors, and semiconductor devices including transistors, diodes, and rectifiers.

Presently, gallium and germanium are produced almost exclusively as by-products of the aluminum and zinc industries. Gallium, although relatively abundant, is rarely found in a concentrated form in the earth's crust. Gallium is often found as a substituent for aluminum in bauxite, and it is recovered from the spent caustic solution in the Bayer process where it is concentrated up to 200 ppm (2). Waste residue from hydrometallurgical zinc processing operations also contains a substantial amount of these metals (1).

Indium is an important raw material for electronic devices such as InP semiconductors. Indium usage in the near future is expected to increase significantly because of its use in many new technologies.

Indium is contained in trace amounts in various kinds of zinc ores and is recovered from the slags or residues produced in zinc and lead refining. It is extracted from the sulfuric acid leach liquors of these slags or residues by chelating ion exchange or solvent extraction with acidic organophosphorus extractants or carboxylic acids. Several processes for the recovery of indium from zinc refinery residues have been developed recently in Japan and China, and some of these processes have now been implemented in commercial operations (3).

The rare earth elements offer a wide range of applications in modern industry and technology by virtue of their peculiar electronic configuration as a group of inner transition elements. Some applications are oriented toward magnets, catalysis, ceramics, glasses, and nuclear technology (4). Due to the increased demand for these elements and their compounds, which has been led by new applications in modern technology, the process metallurgy of these elements has gained considerable importance in recent years.

According to Hoffmann (5), many improvements in extractive metallurgy in the last 30 years have been the result of advances in solvent extraction which has led to frequent application of this technology in commercial applications. Solvent extraction has moved from being largely confined to the analytical laboratory to becoming a well-established unit operation in many hydrometallurgical plants.

Solvent extraction is now employed in a variety of processes such as the recovery of metals like gallium, germanium, and indium, the separation of rare earths, the purification and concentration of copper residues in dump and heap leach liquors, etc.

The recovery processes of these metals often use solvent extraction with organic phosphonic or phosphoric acids or a mixture thereof, followed by stripping with aqueous chloride media.

Sato (6) conducted an investigation of indium extraction from sulfuric acid with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) in kerosene at 293 K. Inoue et al. [3] conducted an investigation on the extraction of indium from nitric acid with three kinds of acidic organophosphorus compounds; D2EHPA, EHEHPA, and di(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (DTMPPA).

Sato (7) investigated the extraction of gallium(III), and indium(III) from hydrochloric acid solutions using D2EHPA and EHEHPA, and found that the D2EHPA extraction efficiency was higher than that for EHEHPA, except for gallium(III) in which the order reverses at higher aqueous acidity.

The solvent extraction process is the most common method employed for the separation of rare earth elements and is based on differential extraction by organophosphorus extractants. It is well known that D2EHPA is an effective extractant for the separation of these elements; however, in recent studies EHEHPA has also shown some promise for application in these processes (8). D2EHPA and EHEHPA can be effectively used to separate samarium and gadolinium from hydrochloric acid solutions; however, DTMPPA has not proven to be satisfactory in operational conditions for this separation (9).

A new extractant DS5834 (MW = 348.5 g/mol), developed by Zeneca Specialties, is similar to M2EHPA: a monoester, diacid phosphate extractant with an iso-C₁₈H₃₇ as the substituted functional group. In a study for the removal of antimony and bismuth from copper tankhouse electrolytes, this extractant was reported to be completely selective over copper, nickel, arsenic, and iron(II) (10). It is reported to have fast extraction kinetics, rapid phase separation characteristics, and excellent stability in contact with fresh, hot electrolyte solution.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Studies were conducted with the extractant DS5834 for the recovery of gallium, indium, germanium, samarium, and gadolinium from chloride solutions. The experimental work was done using pure solutions of each

element. The parameters investigated were the effect of DS5834 concentration and the acidity of the aqueous solution on metal extraction and extraction kinetics. Equilibrium isotherms were constructed. A comparison of the extraction efficiency between DS5834 and D2EHPA for the rare earth elements was also carried out.

Material and Methods

The aqueous solutions were prepared by dissolving the metal oxides in hydrochloric acid, and the concentration was adjusted by diluting with deionized water. High purity gallium, indium, germanium, samarium, and gadolinium oxides were obtained from Aldrich Chemical Co. The extractant DS5834 was obtained from Zeneca Specialties. The D2EHPA used for the recovery of rare earth elements was manufactured by Bayer AG. The diluent used in these experiments was EXXSOL-D80. All materials were reagent grade and used as received.

The batch tests were carried out in 120 mL separatory funnels at a temperature of $25 \pm 1^\circ\text{C}$. The aqueous and organic phases were contacted for 15 minutes in a mechanical shaker. The phases were separated, and the metal concentrations in the aqueous phase were determined.

Chemical Analysis

The concentration of metals in the aqueous solutions was determined by EDTA titrations using xylenol orange as the indicator (11). The stability of EDTA complexes is influenced by a number of factors including temperature, ionic strength, acidity of the solution, and the presence of other complex forming anions. These factors should be considered before applying this analytical methodology.

Titration Methods for Indium, Gallium, Germanium, Samarium, and Gadolinium

The high stability of In-EDTA, Sm-EDTA, and Gd-EDTA complexes makes direct titrations in an acid medium preferable.

A solution containing up to 50 mg indium is heated to $50\text{--}60^\circ\text{C}$ and titrated with 0.05 M EDTA using xylenol orange as the indicator from red to clear yellow at pH 2–4. For samarium and gadolinium solutions, the working pH range for titration is 5–6 and it is not necessary to heat the solution before titration with EDTA.

Gallium and germanium can be determined by direct titration with EDTA at a pH close to 3. However, the backtitration method is recom-

mended for analyses of these elements. In this type of titration a small excess of 0.05 M EDTA is added to the acid solution and the pH is adjusted to 5–5.5 with hexamine. Several drops of xylenol orange indicator are added, and the metal is titrated with a 0.05 M zinc solution from yellow to an intense red (11). A zinc sulfate solution in the presence of xylenol orange in an acid medium gives good results as a titrant for any excess EDTA. To improve the complexometric reaction of EDTA with Ga, the solution is heated to 70°C before titration. For germanium, more drastic conditions are required to assure complete complexometric reaction with EDTA, so the solution is boiled for 15–30 minutes prior to titration.

A TTT 80 Radiometer automatic titrator provided manual control and high precision to control the titrant dispensing rate. For the determination of indium, samarium, and gadolinium in concentrations higher than 20 ppm, the direct titration method has less than a 1% error.

The indirect titration of gallium and germanium solutions showed an error close to 1% when the metal concentrations were higher than 50 ppm. For lower concentrations, between 20 and 50 ppm, the error did not exceed 5%.

RESULTS AND DISCUSSION

Samarium and Gadolinium Separation

A number of experiments were carried out to compare the extraction characteristics of DS5834 and D2EHPA on samarium and gadolinium.

Influence of the Extractant Concentration

Figure 1 shows a comparison of samarium and gadolinium extraction with DS5834 and D2EHPA at different extractant concentrations. DS5834 is a stronger extractant than D2EHPA for both metals. The recovery reaches 95% with a dilute concentration of this reagent (0.06 M). DS5834 does not extract either metal preferentially and should not be considered useful for the separation of these elements.

Influence of the Acidity

Figure 2 shows the hydrochloric acid concentration dependence on the extraction of samarium and gadolinium with D2EHPA and DS5834 extractants. The recovery of these metals decreases with increasing acidity. Extraction with D2EHPA is more sensitive to acidity variation than is DS5834. DS5834 did not show any selectivity for either element over the range of acid concentrations tested.

3344

BENEDETTO ET AL.

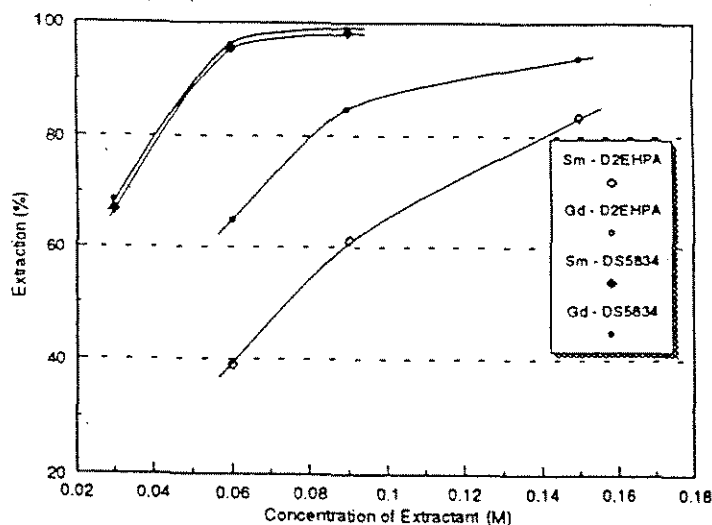


FIG. 1 Influence of extractant concentration on samarium and gadolinium extraction. Initial concentrations of Sm and Gd were 431 and 434 ppm, respectively. Acidity $[H^+] = 0.2$ M, contact time = 15 minutes at A/O = 1.

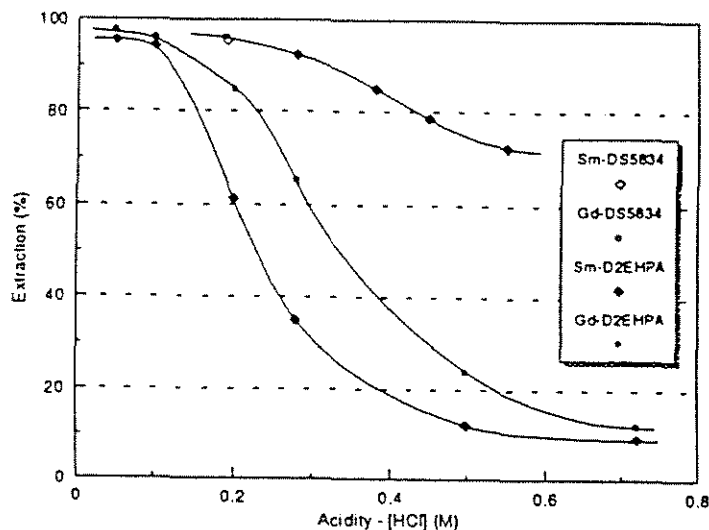


FIG. 2 Influence of acidity on samarium and gadolinium extraction with $[DS5834] = 0.06$ M and $[D2EHPA] = 0.06$ M. Initial concentrations of Sm and Gd were 431 and 434 ppm, respectively. Contact time = 15 minutes at A/O = 1.

Kinetics of Samarium and Gadolinium Extraction

As indicated by the results in Fig. 3, the kinetics of extraction for both samarium and gadolinium using DS5834 is very fast. Equilibrium, and almost complete extraction, is achieved within 5 minutes.

Gallium, Indium, and Germanium Extraction from Hydrochloric Solutions

Influence of DS5834 Concentration on Indium and Gallium Extraction

Figure 4 shows the effect of the extractant concentration on the extraction of indium and gallium. DS5834 is a strong extractant for both elements but is more selective for indium. The recovery of indium and gallium using 0.06 M DS5834 is 99 and 89%, respectively. The amount of indium extracted is influenced by the acid concentration. This is further discussed below.

Influence of Acidity on the Extraction of Indium and Gallium

The curves of Fig. 5 show that the behavior of indium and gallium extraction is affected by the acid concentration. The recovery of these

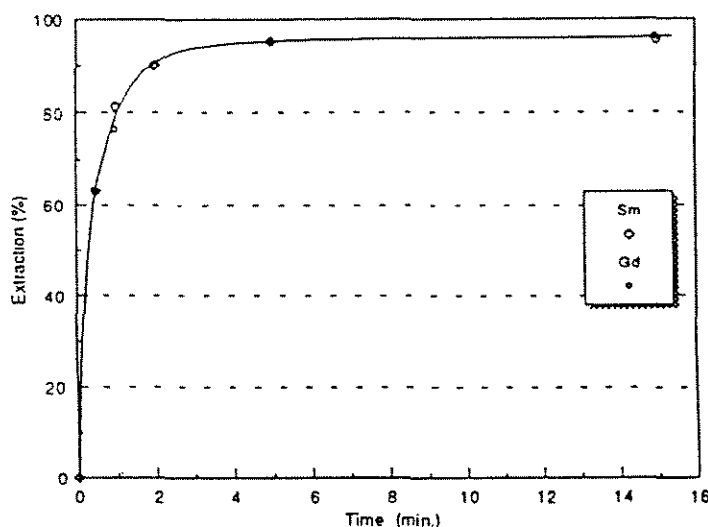


FIG. 3 Kinetics of samarium and gadolinium extraction with [DS5834] = 0.06 M. Initial concentrations of Sm and Gd were 431 and 434 ppm, respectively.

3346

BENEDETTO ET AL.

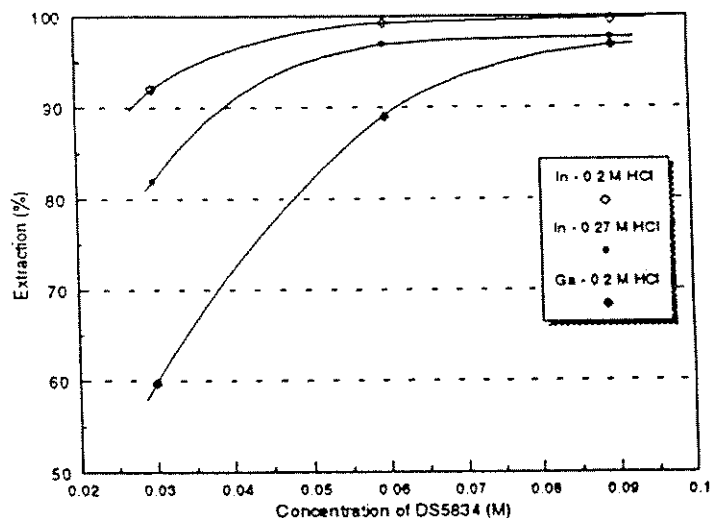


FIG. 4 Influence of extractant concentration on indium and gallium extraction. Initial concentrations of In and Ga were 414 and 372 ppm, respectively. Acidity $[H^+] = 0.2$ M, contact time = 15 minutes at A/O = 1.

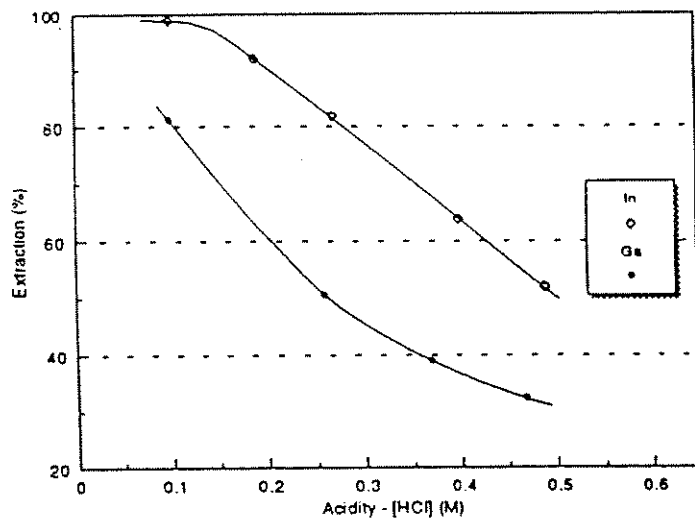


FIG. 5 Influence of acidity on indium and gallium extraction with $[DS5834] = 0.06$ M. Initial concentrations of In and Ga were 414 and 372 ppm, respectively. Contact time = 15 minutes at A/O = 1.

RECOVERY OF RARE METALS

3347

metals using DS5834 extractant decreases significantly with increasing acidity. Indium is preferentially extracted across the range of acidity levels tested.

Kinetics of Indium and Gallium Extraction

The kinetics of indium and gallium extraction using DS5834 are shown in Fig. 6. Indium is extracted very quickly, requiring less than 5 minutes to reach equilibrium, whereas the kinetics of gallium extraction are much slower and about 15 minutes is required to reach equilibrium. Differential extraction levels and kinetics can both be used to achieve effective separation of these elements.

Germanium Extraction with DS5834

Preliminary tests for germanium showed very little extraction using DS5834. More drastic conditions were used in further tests to elucidate the behavior of germanium extraction. The extractant concentration was raised to 0.15 M and the acidity was lowered to 0.1 M; however, the extraction under these conditions never exceeded 5%. No further tests were done due to these results.

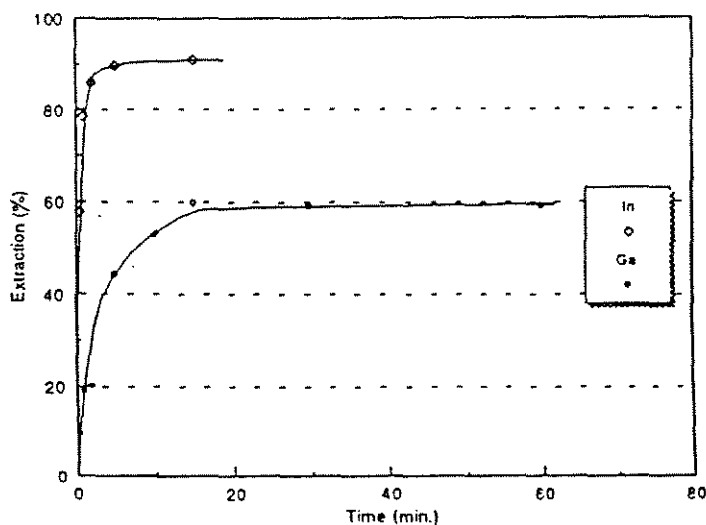


FIG. 6 Kinetics of indium and gallium extraction with [DS5834] = 0.06 M. Initial concentrations of In and Ga were 414 and 372 ppm, respectively. Acidity $[H^+] = 0.2$ M, contact time = 15 minutes at A/O = 1.

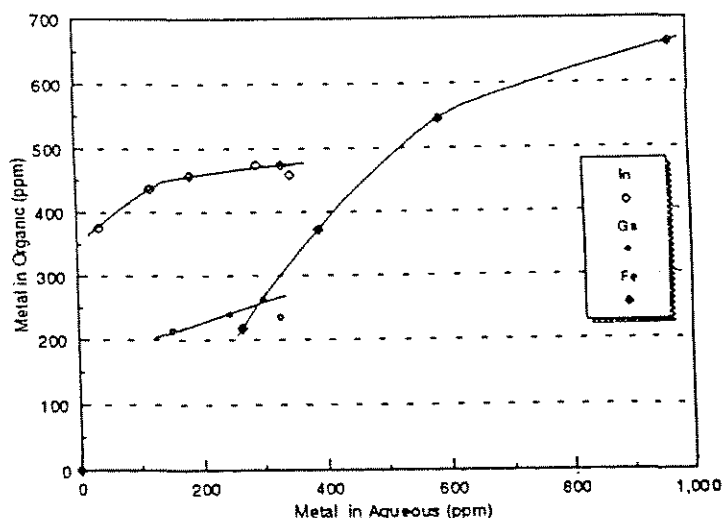


FIG. 7 Distribution of In, Ga, and Fe using [DS5834] = 0.03 M. Initial concentrations of In, Ga, and Fe were 414, 372, and 1136 ppm, respectively. Acidity $[H^+] = 0.2$ M, contact time = 15 minutes at A/O = 1. The distribution profile for each element was generated from solutions containing only one metal at a time.

Iron Interference on Indium and Gallium Extraction

Figure 7 shows the extraction isotherms generated from separate tests for indium, gallium, and iron using DS5834. Iron extraction occurs simultaneously with indium and gallium, but with lower proportions at low concentrations of these metals. Although some selectivity for indium over iron can be achieved, it would be better to remove the iron prior to indium recovery in a real process.

CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

DS5834 is a strong extractant for samarium, gadolinium, indium, and gallium. It is possible to reach high extraction of these elements from hydrochloric solutions.

Germanium is not extracted by DS5834 under the conditions studied.

DS5834 is not a selective extractant for the rare earths studied. The recovery of samarium and gadolinium achieved the same levels under similar conditions.

Indium is preferentially extracted by DS5834 from solutions containing indium and gallium. The extraction kinetics for indium are also faster than for gallium under the same conditions.

Iron(III) is expected to compete for the loading of DS5834. It is extracted by DS5834 with a lower distribution than indium.

This work should be complemented with stripping tests for gallium and indium from organic solutions. Further studies should be undertaken on multielement solutions to develop a method for the separation of these elements from iron. And finally, experimental work should be carried out on the extraction and stripping of gallium and indium from solutions produced in industrial process streams.

REFERENCES

1. D. D. Harbuck, "Optimization of Gallium and Germanium Extraction from Hydrometallurgical Zinc Residues," *Light Metals: Proceedings of Sessions, AIME Annual Meeting, 1989*, pp. 983–989.
2. R. G. Bautista, "Gallium Metal Recovery," *J. Met.*, 43(6), 30–31 (1989).
3. K. Inoue, Y. Baba, and K. Yoshizuka, "Equilibria in the Solvent Extraction of Indium(III) from Nitric Acid with Acid Organophosphorus Compounds," *Hydrometallurgy*, 19, 393–399 (1988).
4. F. E. Katrak, I. S. Servi, M. Ozog, and J. C. Agarwal, "Noncommunist World Markets for Rare Earth Minerals," in *Rare Earths—Extraction, Preparation and Applications* (R. G. Bautista and M. M. Wong, Eds.), TMS, Warrendale, Pennsylvania, 1989, pp. 3–14.
5. J. E. Hoffmann, "Advances in the Extractive Metallurgy of Selected Rare and Precious Metals," *J. Met.*, 43(4), 18–23 (1991).
6. T. Sato, "The Extraction of Indium(III), Lanthanum(III), and Bismuth(III) from Sulfuric Acid Solutions by Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1485–1488 (1975).
7. T. Sato and K. Sato, "Solvent Extraction of Trivalent Aluminium, Gallium, Indium and Thallium from Hydrochloric Acid Solutions by Acid Organophosphorus Compounds," in *Proceedings of the 2nd International Conference on Separations Science and Technology*, Canada, 1989, pp. 567–576.
8. T. Sato, "Liquid–Liquid Extraction of Rare Earth Elements from Aqueous Acid Solutions by Acid Organophosphorus Compounds," *Hydrometallurgy*, 22, 121–140 (1989).
9. J. S. Benedetto, V. S. T. Ciminelli, and J. D. Neto, "Comparison of Extractant in the Separation of Samarium and Gadolinium," *Miner. Eng.*, 6(6), 597–605 (1993).
10. D. C. Cupertino, P. A. Tasker, M. G. King, and J. S. Jackson, "Removal of Antimony and Bismuth from Copper Tankhouse Electrolytes," in *Hydrometallurgy '94*, Chapman and Hall, London, 1994, pp. 591–600.
11. R. Pribil, in *Applied Complexometry* (R. A. Chalmers, Ed.), Pergamon Press, Oxford, England, 1982.

Received by editor March 13, 1995

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA

COMPARAÇÃO DE EXTRATANTES PARA SEPARAÇÃO
DE GÁLIO E ÍNDIO

Marília Camargos Botelho¹

Jeaneth dos Santos Benedetto²

RESUMO

As pesquisas para o melhoramento no campo eletrônico têm sido intensas e altamente competitivas. Foram descobertas diversas aplicações dos elementos gálio e índio neste campo. Geralmente, estes elementos são recuperados como subprodutos da indústria de zinco e alumínio. No Brasil, estes metais são encontrados em grandes bacias de rejeito e verifica-se um forte interesse no seu processamento. O presente trabalho teve como objetivo estudar os parâmetros mais importantes que influenciam o processo de extração de gálio e de índio presentes em soluções de ácido clorídrico. Extratantes do tipo fosforados se apresentaram como os mais eficientes, com rendimentos de extração superiores a 90%.

ABSTRACT

Research to improve products in the field of eletronics has been intensive and highly competitive. Several applications to elements gallium and indium have discovered in this field. Usually, these elements are recovered as a by-product in zinc and aluminum industry. In Brazil, these metals are found like slags. Nowadays, there are a strong interest in processing these metals. The objetive of this work is to investigate the influency of the parameters in the gallium and indium extraction from chloride media. Organophosphorus extractants were considered the most efficient. Extracting yields above 90% were attained for these reagents.

1. Introdução

As pesquisas para o melhoramento no campo eletrônico têm sido intensas e altamente competitivas, resultando em novas aplicações para os metais. Foram descobertas diversas aplicações dos

1. Graduando em Engenharia Química - DEQ / EEUFMG

2. Mestre em Metalurgia - CNEN / CDTN - Supervisora de Processos

elementos gálio e índio neste campo. Espera-se, então, uma crescente utilização destes elementos devido às várias novas tecnologias.

Gálio (Ga) é comumente encontrado associado ao zinco e alumínio, ocorrendo na crosta terrestre na extensão de 5-15g por tonelada métrica. Entretanto, são largamente disseminados e minerais ricos em gálio são raros; o principal mineral contendo gálio é a germanita (0,5-1% Ga). Consequentemente, o Ga é quase sempre recuperado industrialmente, em grande parte, como subproduto do processamento da bauxita (0,003-0,01% Ga) e do zinco (0,005% Ga) (1).

Para a recuperação do gálio utiliza-se, em geral, a técnica de extração por solventes, uma vez que este elemento é proveniente dos rejeitos na produção de outros metais, tornando-se necessário então, separá-lo dos demais contaminantes.

A recuperação de um elemento por extração por solventes baseia-se numa transferência seletiva deste elemento entre as fases aquosa e orgânica de um sistema líquido-líquido. A fase aquosa contém o elemento a ser recuperado e a fase orgânica contém um agente extratante. Uma extração pode ser realizada em colunas extratoras ou misturadores decantadores. Estes equipamentos operam de maneira contínua ou descontínua, co-corrente ou contracorrente. O rendimento de uma extração é função do número de estágios, área do equipamento e o tempo de contato entre as fases (2).

Vários extratantes têm sido estudados para a recuperação de gálio em soluções alcalinas ou ácidas. São do tipo: compostos organofosforados, aminas de alto peso molecular, compostos organosulfetados, ácidos carboxílicos, cetonas e derivados polifenóis (3).

Na indústria eletrônica, o gálio é usado em "chips" para computadores, materiais semicondutores, diodos de emissão de luz, diodos de laser, células solares, transistores. Substituindo o mercúrio é aplicado em lâmpadas - arco de vapor e ligas odontológicas. Em medicina é usado para detecção de tumores. Quando associado ao magnésio, o gálio aumenta a resistência à corrosão do magnésio comercial puro e da liga binária de magnésio-estanho.

Os maiores produtores mundiais são Alemanha (INGAL), França (Rhône-Poulenc), Japão (Sumitomo e Dowa Hining) e Suíça. O consumo mundial em 1993 foi de 16,2 t e uma estimativa para 2000 é de 48 t pelos países: Japão (65%), EUA (20%) e Europa (15%) (4). No mercado mundial, no período de junho/95 a dezembro/95, lingotes de Ga eram comercializados no valor médio de \$ 246/297 pence/Kg (5).

O índio (In) é encontrado em vários tipos de minérios de zinco e vem sendo recuperado a partir de escórias ou resíduos resultantes do refinamento de zinco e chumbo. É extraído a partir de licores

lixiviados com ácido sulfúrico destas escórias e resíduos por quelatação de troca iônica ou extração por solventes com ácidos organofosforados ou ácidos carboxílicos.

Diversos métodos têm sido sugeridos ou usados para a extração de índio a partir de concentrados ou resíduos. Em um método, concentrados de zinco contendo índio são calcinados ou lixiviados com solução de ácido sulfúrico. Outro processo, baseia-se no fato de que o índio pode ser precipitado seletivamente como fosfato de índio, a partir de uma solução levemente ácida (1).

Vários outros processos de recuperação de índio a partir de resíduos de zinco refinado têm sido desenvolvidos, recentemente, no Japão e China, e alguns desses são comercializados. Esses são baseados na extração por solventes (6).

O índio é uma importante matéria-prima em equipamentos eletrônicos. Está presente em solda eletrônica, ligas fusíveis, motores, selos e juntas de vedação para aplicações criogênicas e à vácuo, ânodos de sacrifício, células secas, baterias alcalinas, barras de controle de reatores nucleares, rolamentos para máquinas de alta performance. Compostos de índio apresentam grandes aplicações em: óxido índio-estanho em telas coloridas de computadores, agendas eletrônicas, painéis com visores de toque, lâmpadas de sódio de baixa pressão, vidros arquitetônicos, portas de forno (aplicações como refletor de calor), desembassador e descongelador em pára-brisas de avião, locomotiva e carros (eletrodos transparentes).

Os principais países produtores de índio são (1993): França (Metaleurop), Bélgica (Hoboken), Itália (Pertusola), Canadá (COMINCO - Fundação Trail e Falconbridge's Kidd Creek, subsidiária da Timmins) e Japão (Nikko Kyodo). O Japão é o maior produtor do mundo, apesar disso, é um país dependente de importações. Em 1993, seu consumo foi de 50% do consumo mundial (4). No período de junho/95 a dezembro/95, lingotes de In eram comercializados no valor médio de \$ 504/526 dólares/Kg (5).

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi estudar os parâmetros mais importantes que influenciam o processo de extração de gálio e de índio presentes em soluções de ácido clorídrico. Foi feito um estudo comparativo de alguns extratantes indicados pela literatura visando identificar os mais seletivos para a recuperação destes metais.

3. Trabalho Experimental

Os ensaios foram feitos utilizando-se soluções contendo cloreto de gálio e cloreto índio.

Os extratantes selecionados para a extração do gálio foram: o metil isobutil cetona, comercialmente conhecido por MIBK, o ácido 2-etilhexil fosfórico (D2EHPA), óxido trioctil fosfônico

(TOPO) e o ácido 2-etilhexil fosfônico-monoéster 2-etilhexil (EHEHPA), comercialmente conhecido como IONQUEST. Para a extração de índio foram utilizados: o D2EHPA e uma mistura de D2EHPA com tributilfosfato (TBP). Estes extratantes foram escolhidos a partir de uma pesquisa bibliográfica.

As variáveis estudadas foram: concentração do extratante, acidez da fase aquosa e tempo de contato entre as fases.

4. Metodologia

Inicialmente, foram preparadas as soluções de GaCl_3 (cloreto de gálio) e de InCl_3 (cloreto de índio), de alta pureza, numa concentração de 500 ppm do metal. Para o estudo de uma melhor concentração do extratante, foram fixados: a concentração de HCl da fase aquosa em 0,3M e o tempo de contato em 10 min. Os extratantes selecionados foram preparados nas concentrações: 0,5M; 0,3M; 0,2M; 0,1M e 0,05M.

Em uma segunda etapa foram fixadas as concentrações dos extratantes, a partir dos resultados dos ensaios anteriores e o tempo de contato entre as fases em 10 min, variando-se a concentração de HCl da fase aquosa. As soluções aquosas de gálio e de índio foram preparadas nas concentrações: 0,1M; 0,2M; 0,3M; 0,5M; 0,7M e 1,0M. O teor destes elementos em cada solução foi mantido em 500 ppm.

E finalmente, foi feito o estudo da cinética de extração nas melhores condições identificadas nos ensaios já realizados, variando-se o tempo de contato entre as fases: 1 min, 2 min, 5 min, 10 min e 15 min.

Os ensaios foram realizados em “beckers” com agitação mecânica, em temperatura ambiente e utilizando-se uma relação das fases orgânica/aquosa 1:1 com o volume total de 50 mL. As análises das espécies em equilíbrio nas fases aquosa e orgânica foram determinadas por via úmida.

5. Resultados e Discussão

O MIBK apresentou rendimentos de extração inferiores a 9% mesmo utilizando elevadas concentrações.

Observando as Figuras de 1 a 3 podemos verificar que:

Para a extração de gálio, o D2EHPA se mostrou mais efetivo, seguido pelo IONQUEST.

Nas condições estudadas, o TOPO, além de não apresentar boa eficiência de extração, forma uma emulsão com a solução aquosa tornando difícil a separação das fases.

Também para a extração de índio o D2EHPA apresentou melhores resultados. A mistura D2EHPA / TBP não mostrou nenhuma sinergia na extração deste metal; o TBP se manteve inerte no processo.

A porcentagem de extração cresce com o aumento da concentração do extratante. Para a extração de gálio, nas condições estudadas, as melhores concentrações destes reagentes foram: D2EHPA 0,5M e IONQUEST 0,5M. Para a extração de índio, a concentração de D2EHPA mais favorável foi de 0,05M. Para a mistura 80% D2EHPA / 20% TBP foi 0,10M e para 70% D2EHPA / 30% TBP os melhores resultados foram obtidos mantendo a concentração em 0,5M.

Para ambos os metais, um tempo de contato de 5 minutos foi o suficiente para se atingir o equilíbrio de extração.

A eficiência da extração de gálio e índio aumenta com a diminuição da acidez da solução aquosa, para todos os extratantes utilizados. Para a concentração inferior a 0,2M de HCl a extração de ambos os metais atinge máximo rendimento.

6. Conclusão

Para ambos elementos o D2EHPA se apresentou como o extratante mais eficiente, com rendimentos superiores a 90%.

O D2EHPA extrai preferencialmente o índio que o gálio, o que favorece o processo de separação destes metais.

7. Referências Bibliográficas

- (1) KIRK, R.E. & Othmer, D.F. Encyclopedia of Chemical Technology. 2. ed. New York: Interscience. 1966. v. 10. p. 311-327, 519-526. v. 11. p. 581-584.
- (2) RITCEY, G.M. & Ashbrook, A.W. Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy. Part I, New York. Elsevier, 1984.
- (3) GUTIÉRREZ, B. et Alii. Extraction equilibria of gallium(III) with LIX54 from hydrochloric acid solutions. Solvent Extraction and Ion Exchange, v. 11, n.5, p. 769-782, 1993.
- (4) METALS & MINERALS ANNUAL REVIEW 1994. London Mining Journal, 1994.
- (5) GAZETA MERCANTIL. Belo Horizonte: Antônio M. Pimenta Neves, 1995.
- (6) INOUE, K. et Alii. Equilibria in the solvent extraction of indium(III) from nitric acid with acid organophosphorus compounds. Hydrometallurgy, v. 19, p. 393-399, 1988.

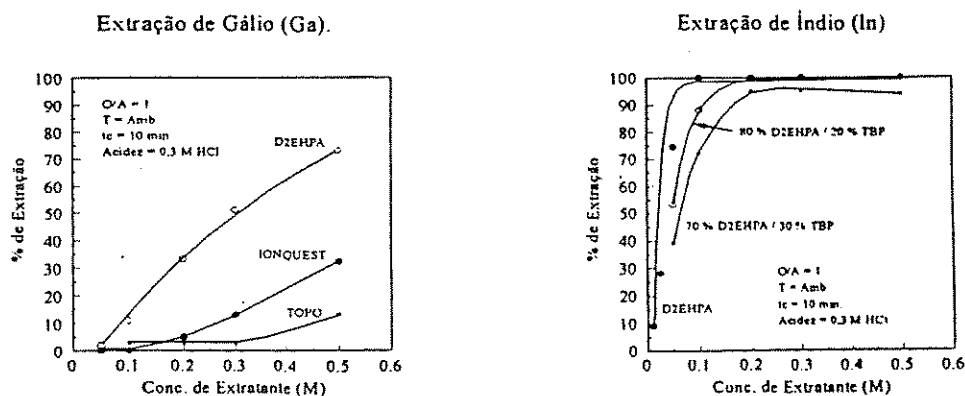


Figura 1 : Influência da concentração de extratante na extração de gálio e índio.

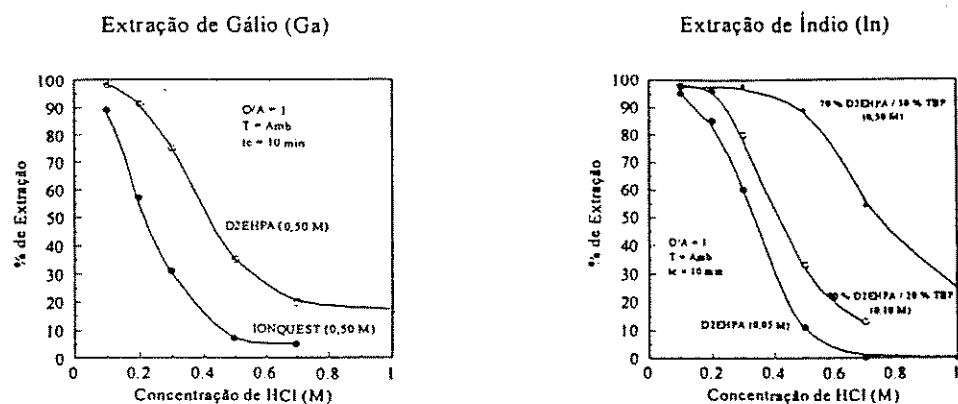


Figura 2 : Influência de acidez da solução aquosa na extração de gálio e índio.

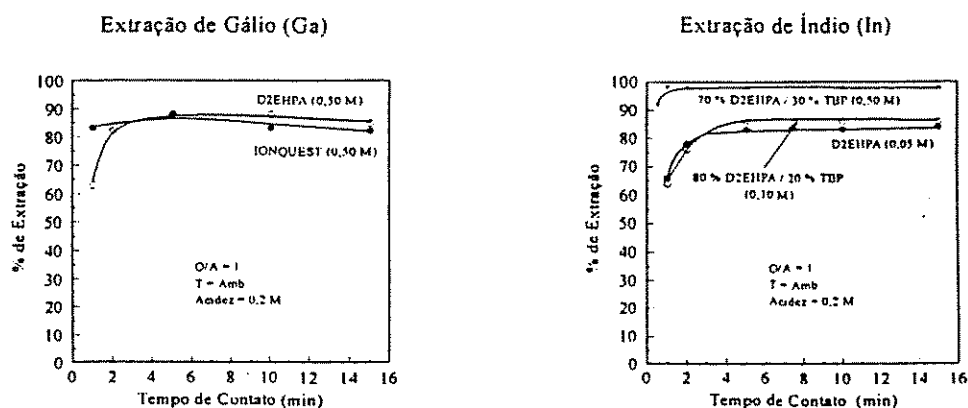


Figura 3 : Influência do tempo de contato na extração de gálio e índio.

RECOVERY OF INDIUM AND GALLIUM FROM SULFURIC SOLUTION

¹ Benedetto, J.S.; ² Tambourgi, E.B. and ¹ Botelho, M.C.

¹ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN
Cidade Universitária Pampulha - Belo Horizonte - Minas Gerais - Brasil
CEP 30.161-970 - Fax 55 31 499.3399, jsb@urano.cdtm.

² Universidade Estadual de Campinas - Unicamp - Campinas - São Paulo.

ABSTRACT

This paper studies the Indium and gallium separation using the solvent extraction process. A preliminary study was undertaken to select the best extractant and the main parameters of the process, with gallium and indium dissolution in sulfuric solution.

The results showed that D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid) is a strong extractant for both metals. It showed more extraction efficiency and also high Ga/In separation factor.

Preliminary stripping tests of these metals from loaded organic solution with D2EHPA using sulfuric acid were made. It was also possible to reach high recovery of both elements with sulfuric solution in this step.

INTRODUCTION

The researches for the improvements in the electronic field have been intense and very competitive, resulting in new applications for the metals. Several applications for gallium and indium in this area were discovered and an increasing demand for them, is expected as a consequence of the technologic advance in this field.

The gallium and indium are important metallic elements found in several kinds of zinc and aluminum ores. In other countries they have been recovered from hydrometallurgical zinc plant residues. The most widely used process for the recovery of these elements present in sulfuric liquor is the liquid-liquid extraction (Kirk et al., 1966).

Because the leach solutions are extremely complicated and have low concentrations of scarce metals, the latest highly method employed should be selective and active, and the concentration should be very high to obtain the proper liquors and eventually produce the metals. A solvent extraction process for direct recovery of metals from sulfuric acid liquors would be more desirable (Zhow et al., 1989).

The recovery of an element by solvent extraction is based on a selective transference of this element between the organic and aqueous phases of the liquid-liquid equilibrium system. The aqueous phase has the element to be recovered and the organic phase has an extractant

agent. The development of the process consists of identifying the most selective extractant and the optimized conditions to separate the metallic element in a high purity level (Ritcey et al, 1984).

Inoue and Sato discussed the results for the extractions of gallium and indium metals from hydrochloric and nitric acid solutions, respectively, by means of various extractants such as organophosphorus compounds tributyl phosphate (TBP), trioctylphosphine oxide (TOPO), di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) and 2-ethylhexyl 2-ethylhexylphosphonic acid (EHEHPA), sulfur-containing compound (DHSO), high-molecular weight amines trioctylamine (TOA) and trioctylmethylammonium chloride (TOMAC) (Sato, 1986; Inoue et al, 1988).

Sato carried out an investigation on the extraction of indium from sulfuric acid with D2EHPA.

Gutiérrez showed that several extractants had been studied to recover gallium from acid and alkaline solutions (Gutiérrez, 1993).

In the electronic industry, gallium has several applications, such as computers chips, semi-conductor materials, laser and transistors.

In medicine it is used to detect tumors and in odontology in special alloys.

Indium is also a very important raw material used in electronic solder, computers, special alloys, etc.

In Brazil these metals are present in big waste containers of zinc and aluminum hydrometallurgical process. The recovery of these elements depends on the technological development, non existent in this country.

EXPERIMENTAL WORK

The aqueous feed solutions were prepared from gallium and indium oxides (99.9% In_2O_3 or Ga_2O_3) supplied by Aldrich Chemical Co. These oxides were dissolved in a solution of H_2SO_4 and the final acidity was adjusted to the required conditions. Concentrations of 500 ppm of indium and 500 ppm of gallium were chosen, based on the expected liquor composition, after the iron separation step. Analytical reagent grade and distilled water were used throughout the experiments.

The organic solutions were prepared with the following extractants:

- D2EHPA, supplied by Daihachi Chemical Industry Co, Ltd.

Benedetto, J. S.; Tambourgi, E.B.; Botelho, M.C.

- EHEHPA (IONQUEST 801), supplied by Albright & Americas, Inc.
- TOPO, supplied by Hoechst.

These extractants were diluted in Isoparafin 2225, from UNIPAR QUIMICA LTDA.

Preliminary batch tests were carried out in order to investigate the conditions which most affect indium and gallium extraction, and their separation factors, such as acidity of the aqueous phase, phase ratio (O/A) and contact time. These tests were made in 120 ml separatory funnels at a temperature of about 25°C.

The extraction equilibrium curve for each metal was made under the best previously defined conditions. After that, batch stripping tests were carried out with sulfuric acid in different acid concentrations.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure I shows the extraction of indium and gallium as a function of the extractant concentration, for the two extractants tested. The phase ratio was maintained constant, (O/A) = 1, and the contact time was 15 minutes. It can be seen that, for gallium and indium extraction, D2EHPA is a more effective extractant compared to EHEHPA

D2EHPA is a strong extractant for both elements but it is more selective for indium. This metal is easily extracted by D2EHPA 0.05M. It is possible to reach high extraction of gallium from sulfuric solutions with D2EHPA above 0.5M, at the same acidity.

TOPO was also used to extract gallium from sulfuric media. The recovery of this metal by this reagent at tested levels was too low. The extraction under best conditions of acidity, lower than 0.5N, never exceeded 5%. No further tests were carried out due to these results. The indium extraction using TOPO is not suggested by the authors.

The curves of Figure II show that the behavior of indium and gallium extraction is affected by the acid concentration, using phosphoric or phosphonic extractant. The phase ratio and contact time were similar to the previous tests. The recovery of these metals decreases more significantly for gallium, with increasing acidity. The extraction efficiency of IONQUEST decreases more rapidly with acidity increasing than that of D2EHPA. Indium is preferentially extracted across the tested range of acidity levels.

The kinetics of indium and gallium using D2EHPA are shown in Figure III. Indium is extracted very quickly, requiring less than 1 minute to reach equilibrium, whereas the kinetics of gallium extraction is much lower and about 5 minutes are required to reach equilibrium. Differential extraction levels and kinetics can both be used to achieve effective separation of these elements.

Figure IV shows the extraction isotherms generated from separate tests for indium and gallium using D2EHPA. For complete indium recovery, a lower number of stages than for gallium recovery is necessary.

The complete stripping of these metals from

D2EHPA is reached using sulfuric solutions. For indium, it is necessary to use a more concentrate solution. The recovery of this metal using 3.0M H₂SO₄ is 96% in only one phase contact. In this step gallium recovery reaches 99%, using 1.5M H₂SO₄.

Figure I - Effect of extractant concentration on the gallium and indium extraction.

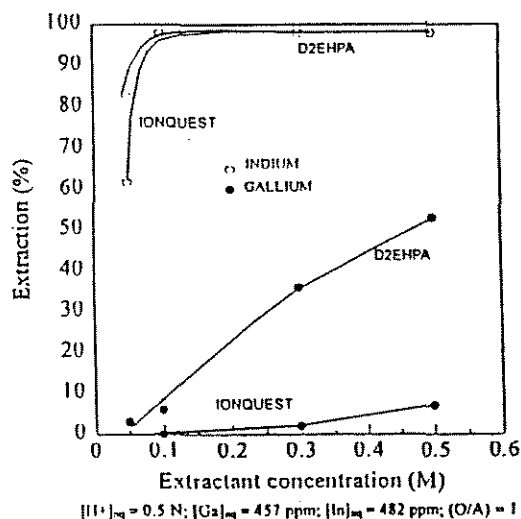


Figure II - Effect of aqueous feed acidity on gallium and indium extraction.

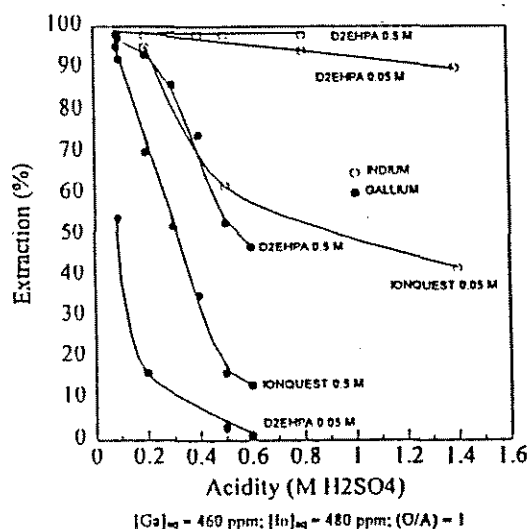


Figure III - Kinetics of gallium and indium extraction with D2EHPA.

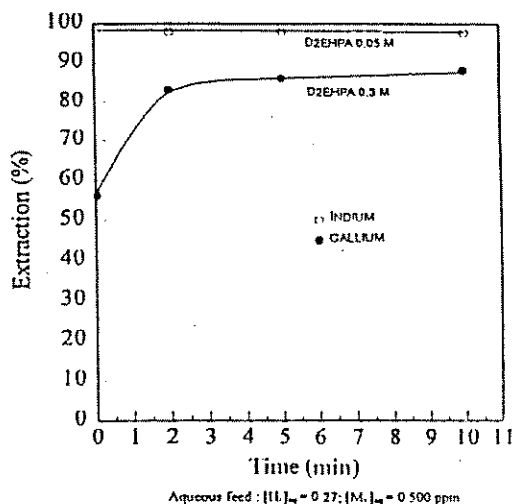
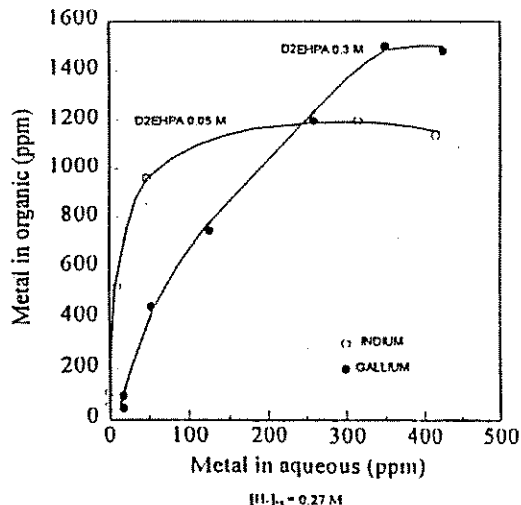


Figure IV - Distribution of indium and gallium using D2EHPA.



CONCLUSIONS

The results show that both D2EHPA and EHEHPA can be used to extract indium and gallium from sulfuric solution, but D2EHPA is more effective. It is a strong extractant for the recovery of indium from sulfuric solution. The indium recovery from 0.5M sulfuric solution reaches a yield of 99%, using D2EHPA 0.05M. The extraction of gallium is more effective using this reagent at high concentrations and low acidity levels.

The complete stripping of these metals from loaded D2EHPA is reached using 0.3M sulfuric solutions. Gallium is more easily recovered from loaded D2EHPA than indium, as a consequence of complexing reaction of these metals with the extractant.

Studies have been undertaken on a multielement solution to develop a method for the separation of these elements from iron. And finally, experimental work should be carried out on the extraction and stripping of gallium and indium from solutions produced in zinc industrial process streams.

REFERENCES

- GUTIÉRREZ, B. et al., 1993, "Extraction Equilibria of Gallium (III) with LIX 54 from Hydrochloric Acid Solutions", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, v. 11, 5, pp. 769-782.
- INOUE, K. et al., 1988, "Equilibria in the Solvent Extraction of Indium (III) from nitric acid with Acidic Organophosphorus Compounds", *Hydrometallurgy*, v. 19, pp.393-399.
- KIRK, R.E. & Othmer, D.F., 1966, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2. ed. New York: Interscience, v. 10, pp. 311-327, 519-526, v. 11, pp. 581-584.
- RITCEY, G.M. & ASHBROOK, A.W., 1984, *Solvent Extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy*, Part I, New York: Elsevier.
- SATO, T., 1986, "Solvent Extraction of Some Metals from Aqueous Solutions", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, v. 101, 1, pp.77-114.
- ZHOU, T.; ZHONG, X. and ZHENG, L., 1989, "Recovering In, Ge and Ga from zinc Residues", *JOM*, pp. 36-39.



Pergamon

0892-6875(98)00023-5

Minerals Engineering, Vol. 11, No. 5, pp. 447-451, 1998
© 1998 Published by Elsevier Science Ltd
All rights reserved. Printed in Great Britain
0892-6875/98 \$19.00+0.00

TECHNICAL NOTE SEPARATION OF INDIUM AND IRON BY SOLVENT EXTRACTION

M.C.B. FORTES and J. S. BENEDETTO

CDTN/CNEN, Rua Prof. Mário Werneck, S/No.-C.P. 941-CEP 30.123-970,
Cid. Universitária, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil
E-mail: mbf@urano.cdtb.br

(Received 11 September 1997; accepted 25 January 1998)

ABSTRACT

Indium is associated in trace amounts in several kinds of zinc and aluminum ores, and has therefore been recovery as a byproduct in these industries. Together with this metal iron is found in high concentration.

The present work investigates the separation of indium and iron by solvent extraction using a Replicate Two-Factor Factorial Design. The experimental work was carried out using synthetic solutions of iron and indium from sulfuric media. The chosen concentrations of these elements were based on the expected liquor composition to be industrially processed. The organic solution was prepared with the extractant di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) diluted in isoparaffin. The main parameters studied were: extractant concentration, acidity of the aqueous phase and contact time. The tests were made in separatory funnels at a temperature of about 25°C using 1:1 phase ratio (O/A).

The results showed that D2EHPA can be effectively used to separate indium and iron from acid solutions. It was possible to obtain an aqueous extract with a high concentration of indium with practically no iron, the indium recovery reaching nearly 90% with only about 3% iron impurity. © 1998 Published by Elsevier Science Ltd. All rights reserved

Keywords

Hydrometallurgy; solvent extraction; extractive metallurgy

INTRODUCTION

Recently, many applications for indium and its compounds have been found in the electronic field. In the near future, a significant increasing in indium demand is expected because of its use in many new technologies.

Indium is used in the field of electronics for semiconductor devices, thermistors and optical devices, electronics soldering (alloys); in the nuclear field it is being used for control rods in reactors; indium is also used to improve some dental alloys [1].

Major indium refiners in the world include Metallurgie Hoboken-Overpelt NV in Belgium; Preussag AG in Germany; Société Minière et Métallurgique de Penarroya S.A. in France; Mining and Chemical Products Ltd. in the United Kingdom; Nippon Mining Co. in Japan; and Cominco Ltd. in Canada [2]. In the period between June 1995 to March 1996 indium metal was trade at US\$ 480 to 500/Kg [3].

In Brazil, indium is found in slags and residues of the zinc hydrometallurgical process. The commercial recovery of this metal depends on developing the technology not yet used industrially.

Indium is found in trace amounts in several kinds of zinc and aluminum ores, and has therefore been recovered as a byproduct in these industries [4]. In recovering indium, iron is also found in high concentration.

Solvent extraction is now employed for the separation and recovery of many metals. The solution generated by sulfuric acid leaching from the hydrometallurgical zinc plant provides the feed for indium recovery using this process.

Solvent extraction is the contacting of two immiscible liquid phases to provide the selective transfer of some ionic or molecular species from one phase to the other. In hydrometallurgy, one phase is virtually always an aqueous solution, whereas the other is usually an organic reagent dissolved in a suitable solvent.

Sato conducted an investigation into the extraction of indium from sulfuric acid with di-2-ethylhexyl phosphoric acid (D2EHPA) [6], and Avila Rodriguez discussed the possible application of different kinds of extractants for the recovery of indium (III) from acidic solutions [7].

The present work studies the separation of indium and iron using solvent extraction to obtain a solution with high indium concentration and minimum iron contamination.

MATERIALS AND METHODS

The aqueous feed solutions were prepared from iron sulfate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ P.A.) and indium oxide (99.9% In_2O_3) supplied by Hoechst do Brasil and Aldrich Chemical Co., respectively, dissolved in a sulfuric solution. The acidity was adjusted to the required conditions. Concentrations of 500 ppm of indium and 2.5 g/L of iron were chosen, based on the expected liquor composition to be industrially processed. Analytical reagent grade and distilled water were used throughout the experiments.

The organic solution was prepared with the extractant di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA), supplied by Daihachi Chemical Industry Co. Ltd, diluted in isoparaffin.

The tests were carried out in separatory funnels at a temperature of about 25°C using 1:1 phase ratio organic/aqueous (O/A).

X-ray energy spectrometry (KEVEX) was used to determine indium concentration in the aqueous phase at equilibrium. Iron analysis was performed by colorimetric and volumetric methods.

The tests were conducted with a Replicate Two-Factor Factorial Design. Factorial designs are widely used in experiments involving several factors where it is necessary to study the joint effect of these factors on a response [8].

This methodology optimized production of a solution with high indium concentration and minimum iron contamination with the lowest number of treatment combinations.

EXPERIMENTAL WORK

The main factors of this process studied, were:

- Extractant Concentration (D2EHPA);
- Acidity of the Aqueous Phase ($[H^+]_{aq}$);
- Contact Time (t).

These factors were carried out at the following levels:

- D2EHPA concentration, 0.05 and 0.50 (M) for the 1st step;
- D2EHPA concentration, 0.025 and 0.05 (M) for 2nd and 3rd steps;
- $[H^+]_{aq}$, 0.2 and 0.8 (N);
- t, 1 and 10 (min).

This work was carried out in three steps with the following objectives:

First Step: To fit the levels of extraction and to indicate the trends of the process.

Second Step: To select the main factors that influence the indium-iron separation and to obtain a factorial equation that represents the process.

Third Step: The same as the previous step but using a feed solution after iron reduction.

RESULTS AND DISCUSSION

First Step

In this step a complete analysis of the results by statistical tools was not made because a good separation of indium and iron was not obtained. However, this step allowed selection of the best levels to be used in the next step.

Table 1 shows the yield for the extraction of indium and iron obtained in all experiments.

TABLE 1 Experimental block—indium and iron extraction

D2EHPA (M)	$[H^+]_{aq}$ (N)	time (min)	1st step		2nd step		3rd step	
			In	Fe	In	Fe	In	Fe
-	-	-	96	53	85	9	92	3
+	-	-	96	72	96	53	96	11
-	+	-	64	53	31	8	15	1
+	+	-	96	59	64	53	77	3
-	-	+	96	62	80	16	83	13
+	-	+	96	98	96	62	95	28
-	+	+	91	56	46	14	38	5
+	+	+	91	77	91	56	84	10

(-) lower and (+) higher levels of factors with their respectively mean percentage of extraction

The extraction of the two metals was too high, so based on these results, the concentration of the extractant was reduced in the second step to produce better extraction selectivity of indium.

Second Step

The indium and iron separation was better than in the first step.

Before validating the factors it was necessary to check the model that was fitted. Model adequacy requires that two assumptions be satisfied: the errors are normally and independently distributed with mean of zero and constant variance. Violations of the basic assumptions and model adequacy can be easily investigated by the examination of residuals.

On these experiments the assumptions were satisfied based on the residual analysis and the factors were validated with 95% confidence.

The analysis indicated that all factors for indium extraction and their two factor interactions showed significant effects except for the contact time x D2EHPA concentration. Therefore the D2EHPA concentration and acidity of the aqueous phase factors cannot be analyzed separately. It was also observed that the individual factors were more significative than their two factor interactions.

Similar analysis was made for iron, showing that the D2EHPA concentration is the most significant factor for iron extraction. No interactions were significant.

A graphic representation of the extraction yield indicated the best conditions for obtaining higher indium extraction and minimum iron contamination. These results were obtained when lower levels of D2EHPA concentration (0.025 M) and acidity of the aqueous phase (0.2 N), were used and a higher level of contact time.

Optimum separation of indium and iron can be reached around these conditions following the factorial equations of indium and iron extraction.

Third Step

It was observed that the separation of indium and iron produced better results using the feed solution after iron reduction.

As in the previous experiment, residuals analysis confirm a normal distribution, the significance level being maintained at 95%.

The three factor interaction showed a significative effect for indium extraction. Therefore a graphical analysis is required to select the best conditions. This three factor interaction could be due to iron oxidation observed during the experimental tests. The Fe^{3+} ion competes with In^{3+} in the D2EHPA extraction.

In terms of minimizing the iron extraction, the contact time should be maintained at a low level.

With low levels of D2EHPA concentration, acidity of the aqueous phase and contact time, a good separation of indium and iron was reached. In these conditions indium extraction was nearly 90% and iron impurity was around 3%, in only one contact.

CONCLUSION

The selection of the extraction factors and levels was successfully obtained using a Replicate Two-Factor Factorial Design.

The best separations of indium and iron were obtained using a feed solution after iron reduction. With low levels of D2EHPA concentration, acidity of the aqueous phase and contact time, a good separation

of indium and iron was obtained. In these conditions indium extraction was nearly 90%, iron impurity being around 3%.

Optimum separation can be reached at low levels conditions, by studying by response surface methodology, which will be applied in further work.

REFERENCES

1. Kirk, R.E. & Othmer, D.F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd ed, 10, p. 581 Interscience, New York (1966).
2. Carlin Jr., J.F., *Mineral Facts and Problems*, Washington Bureau of Mines Bulletin, 675 (1985).
3. Neves, A.M.P., *Commodities Minerais. Gazeta Mercantil*, B-17 Belo Horizonte, Minas Gerais (1995–1996).
4. Inoue, K., Baba, Y. & Yoshizuka, K., Equilibria in solvent extraction of indium (III) from nitric acid with acidic organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy*, **19**, 393 (1988).
5. Hoffmann, J.E., Advances in the extractive metallurgy of selected rare and precious metals. *JOM*, **43**(4), 18 (1991).
6. Sato, T., Solvent extraction of some metals from aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **101**(1), 77 (1986).
7. Avila Rodriguez, M., Systems for liquid–liquid extraction of indium (III) from concentrated media. *Ciencia (Mexico City)*, **46**(3), 417 (1995).
8. Montgomery, D.C., *Design and Analysis of Experiments*, 2nd ed, 261. New York (1984).

Correspondence on papers published in *Minerals Engineering* is invited, preferably by e-mail to bw@minerals.avel.co.uk, or by Fax to +44-(0)1326-318352

ANEXO II

CONDIÇÕES E RESULTADOS DOS TESTES CONTÍNUOS

CONDIÇÕES OPERACIONAIS

CORRIDA: C1

OBJETIVO: Testar condição indicada pelos ensaios de bancada

Condições de Extração

• Concentração de D2EHPA(%):	2,5
• Número de estágios:	4
• Tempo de residência no misturador(min):	1
• Tempo de residência no decantador(min):	3
• Relação de alimentação(O/A):	1
• Relação de fases no misturador(O/A):	1
• Relação de fases no decantador(O/A):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	6,0
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	6,0

Condições de reextração

• Concentração de H_2SO_4 (mol/L):	3,0
• Número de estágios:	9
• Tempo de residência no misturador(min):	5
• Tempo de residência no decantador(min):	15
• Relação de alimentação(A/O):	1/5
• Relação de fases no misturador(A/O):	1
• Relação de fases no decantador(A/O):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	0,4
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	2,0

CONDIÇÕES OPERACIONAIS

CORRIDA: C2

OBJETIVO: Melhorar rendimento de reextração alterando a relação (A/O) de alimentação de 1/5 para 1/2.

Condições de Extração

• Concentração de D2EHPA(%):	2,5
• Número de estágios:	4
• Tempo de residência no misturador(min):	1
• Tempo de residência no decantador(min):	3
• Relação de alimentação(O/A):	1
• Relação de fases no misturador(O/A):	1
• Relação de fases no decantador(O/A):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	6,0
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	6,0

Condições de reextração

• Concentração de H ₂ SO ₄ (mol/L):	3,0
• Número de estágios:	9
• Tempo de residência no misturador(min):	5
• Tempo de residência no decantador(min):	15
• Relação de alimentação(A/O):	1/2
• Relação de fases no misturador(A/O):	1
• Relação de fases no decantador(A/O):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	0,8
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	1,6

CONDIÇÕES OPERACIONAIS

CORRIDA: C3

OBJETIVO: Melhorar rendimento de reextração alterando a relação (A/O) de alimentação de 1/5 para 1/1.

Condições de Extração

• Concentração de D2EHPA(%):	2,5
• Número de estágios:	3
• Tempo de residência no misturador(min):	1
• Tempo de residência no decantador(min):	3
• Relação de alimentação(O/A):	1
• Relação de fases no misturador(O/A):	1
• Relação de fases no decantador(O/A):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	6,0
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	6,0

Condições de reextração

• Concentração de H ₂ SO ₄ (mol/L):	3,0
• Número de estágios:	9
• Tempo de residência no misturador(min):	5
• Tempo de residência no decantador(min):	15
• Relação de alimentação(A/O):	1
• Relação de fases no misturador(A/O):	1
• Relação de fases no decantador(A/O):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	1,2
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	1,2

CONDIÇÕES OPERACIONAIS

CORRIDA: C4 (somente etapa de extração)

OBJETIVO: Redução do número de estágios de extração e aumento da concentração de índio no extrato orgânico

Condições de Extração

- Concentração de D2EHPA(%): 2,5
- Número de estágios: 3
- Tempo de residência no misturador(min): 1,3
- Tempo de residência no decantador(min): 4,0
- Relação de alimentação(O/A): 1/2
- Relação de fases no misturador(O/A): 1
- Relação de fases no decantador(O/A): 1
- Vazão da fase aquosa(mL/min): 6,0
- Vazão da fase orgânica(mL/min): 3,0

CONDIÇÕES OPERACIONAIS

CORRIDA: C5 (somente etapas de extração e lavagem)

OBJETIVO: Ajuste da relação de alimentação O/A para 2/3, na etapa de extração. Inclusão da etapa de lavagem. Neste ensaio não foi incluída a etapa de reextração.

Condições de Extração

• Concentração de D2EHPA(%):	2,5
• Número de estágios:	4
• Tempo de residência no misturador(min):	1,2
• Tempo de residência no decantador(min):	3,6
• Relação de alimentação(O/A):	2/3
• Relação de fases no misturador(O/A):	1
• Relação de fases no decantador(O/A):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	6,0
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	4,0

Condições de lavagem

• Concentração de H ₂ SO ₄ (mol/L):	0,25
• Número de estágios:	3
• Tempo de residência no misturador(min):	5
• Tempo de residência no decantador(min):	15
• Relação de alimentação(A/O):	1
• Relação de fases no misturador(A/O):	1
• Relação de fases no decantador(A/O):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	1,2
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	1,2

CONDIÇÕES OPERACIONAIS

CORRIDA: C6

OBJETIVO: Redução da concentração do agente de reextração (H_2SO_4) para 1,0mol/L e aumento do número de estágios de reextração para 12.

Condições de Extração

• Concentração de D2EHPA(%):	2,5
• Número de estágios:	4
• Tempo de residência no misturador(min):	1,2
• Tempo de residência no decantador(min):	3,6
• Relação de alimentação(O/A):	2/3
• Relação de fases no misturador(O/A):	1
• Relação de fases no decantador(O/A):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	6,0
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	4,0

Condições de reextração

• Concentração de H_2SO_4 (mol/L):	1,0
• Número de estágios:	12
• Tempo de residência no misturador(min):	5
• Tempo de residência no decantador(min):	15
• Relação de alimentação(A/O):	1
• Relação de fases no misturador(A/O):	1
• Relação de fases no decantador(A/O):	1
• Vazão da fase aquosa(mL/min):	1,2
• Vazão da fase orgânica(mL/min):	1,2

ANÁLISE DE RESULTADOS

CORRIDA C1

Valores Médios das Vazões e Resultados analíticos

Fluxo	Vazão(mL/min)	Teor de In(mg/L)	Teor de Fe(g/L)
Alimentação Aquosa	6,2	670	2,97
Alimentação Orgânica	6,1	-	-
Refinado	6,2	ND*	2,30
Reextrato Aquoso	0,44	838	1,97
Orgânico Esgotado	2,04	-	-

*- Concentração inferior ao limite de detecção, 7mg/L

Balanço de Massa

Etapa de Extração	Etapa de Reextração
<ul style="list-style-type: none"> Alim.aquosa = refinado + org. carregado Cálculos dos teores de In e Fe no orgânico carregado: $\text{Índio} : 6,2 \times 670 = 6,2 \times 7 + 6,1 \times \text{In};$ $\text{In} = 674 \text{ mg/L}$ $\text{Ferro} : 6,2 \times 3,0 = 6,2 \times 2,3 + 6,1 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = 0,71 \text{ g/L}$ Cálculo do rendimento de extração: $\% \text{Ex. In} = (670 - 7) / 670 = 99\%$ $\% \text{Ex. Fe} = (2,97 - 1,97) / 2,97 = 33\%$ 	<ul style="list-style-type: none"> Org. carregado = reextrato + Org. esgotado Cálculos dos teores de In e Fe no orgânico esgotado: $\text{Índio} : 2,04 \times 674 = 0,44 \times 838 + 2,04 \times \text{In}$ $\text{In} = 493 \text{ mg/L}$ $\text{Ferro} : 2,04 \times 0,71 = 0,44 \times 1,97 + 2,04 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = 0,28 \text{ g/L}$ Cálculo do rendimento de reextração: $\% \text{Rex. In} = (0,44 \times 838 / 2,04 \times 674) = 26,8\%$ $\% \text{Rex. Fe} = (0,44 \times 1,97 / 2,04 \times 0,71) = 59,8\%$

ANÁLISE DE RESULTADOS

CORRIDA C2

Valores Médios das Vazões e Resultados analíticos

Fluxo	Vazão(mL/min)	Teor de In(mg/L)	Teor de Fe(g/L)
Alimentação Aquosa	5,9	670	2,97
Alimentação Orgânica	6,1	-	-
Refinado	5,9	ND	2,30
Reextrato Aquoso	0,84	895	1,20
Orgânico Esgotado	1,68	-	-

*- Concentração inferior ao limite de detecção, 7mg/L

Balanço de Massa

Etapa de Extração	Etapa de Reextração
<ul style="list-style-type: none"> Alim.aquosa = refinado + org. carregado Cálculos dos teores de In e Fe no orgânico carregado: $\text{Índio} : 5,9 \times 670 = 5,9 \times 7 + 6,1 \times \text{In};$ $\text{In} = 674 \text{ mg/L}$ $\text{Ferro} : 5,9 \times 2,97 = 5,9 \times 2,30 + 6,1 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = 0,68 \text{ g/L}$ Cálculo do rendimento de extração: $\% \text{Ex. In} = (670-7)/670 = 99\%$ $\% \text{Ex. Fe} = (2,97-2,30)/2,97 = 22,6\%$ 	<ul style="list-style-type: none"> Org. carregado = reextrato + Org. esgotado Cálculos dos teores de In e Fe no orgânico esgotado: $\text{Índio} : 1,68 \times 641 = 0,84 \times 895 + 1,68 \times \text{In}$ $\text{In} = 194 \text{ mg/L}$ $\text{Ferro} : 1,68 \times 0,68 = 0,84 \times 1,20 + 1,68 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = 0,08 \text{ g/L}$ Cálculo do rendimento de reextração: $\% \text{Rex. In} = (0,84 \times 895 / 1,68 \times 641) = 69,8\%$ $\% \text{Rex. Fe} = (0,84 \times 1,20 / 1,68 \times 0,68) = 88,2\%$

ANÁLISE DE RESULTADOS

CORRIDA C3

Valores Médios das Vazões e Resultados analíticos

Fluxo	Vazão(mL/min)	Teor de In(mg/L)	Teor de Fe(g/L)
Alimentação Aquosa	5,9	670	2,97
Alimentação Orgânica	6,0	-	-
Refinado	5,9	ND	2,40
Reextrato Aquoso	1,28	666	0,50
Orgânico Esgotado	1,29	-	-

*- Concentração inferior ao limite de detecção, 7mg/L

Balanço de Massa

Etapa de Extração	Etapa de Reextração
<ul style="list-style-type: none"> Alim.aquosa = refinado + org. carregado Cálculos dos teores de In e Fe no orgânico carregado: $\text{Índio} : 5,9 \times 670 = 5,9 \times 7 + 6,0 \times \text{In};$ $\text{In} = 652 \text{mg/L}$ $\text{Ferro} : 5,9 \times 2,97 = 5,9 \times 2,40 + 6,0 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = 0,56 \text{ g/L}$ Cálculo do rendimento de extração: $\% \text{Ex. In} = (670-7)/670 = 99\%$ $\% \text{Ex. Fe} = (2,97-2,40)/2,97 = 19,2\%$ 	<ul style="list-style-type: none"> Org. carregado = reextrato + Org. esgotado Cálculos dos teores de In e Fe no orgânico esgotado: $\text{Índio} : 1,29 \times 652 = 1,28 \times 666 + 1,29 \times \text{In}$ $\text{In} < 7 \text{ mg/L}$ $\text{Ferro} : 1,29 \times 0,56 = 1,28 \times 0,50 + 1,29 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = \text{ND}$ Cálculo do rendimento de reextração: $\% \text{Rex. In} = (1,28 \times 666)/(1,29 \times 652) = 99\%$ $\% \text{Rex. Fe} = (1,28 \times 0,50)/(1,29 \times 0,56) = 100\%$

ANÁLISE DE RESULTADOS

CORRIDA C4 (Somente teste de extração)

Obs.: Ocorreu saturação da fase orgânica, com conseqüente precipitação de índio.

Valores Médios das Vazões e Resultados analíticos

Fluxo	Vazão(mL/min)	Teor de In(mg/L)	Teor de Fe(g/L)
Alimentação Aquosa	6,0	670	2,97
Alimentação Orgânica	3,0	-	-
Refinado	6,0	15	2,60
Reextrato Aquoso	-	-	-
Orgânico Esgotado	-	-	-

*- Concentração inferior ao limite de detecção, 7mg/L

Balanço de Massa

Etapas de Extração
<ul style="list-style-type: none">Alim.aquosa = refinado + org. carregadoCálculos dos teores de In e Fe no orgânico. carregado: $\text{Índio : } 6,0 \times 670 = 6,0 \times 15 + 3,0 \times \text{In};$$\text{In} = 1310 \text{mg/L}$$\text{Ferro : } 6,0 \times 2,97 = 6,0 \times 2,60 + 3,0 \times \text{Fe}$$\text{Fe} = 0,74 \text{ g/L}$Cálculo do rendimento de extração: $\% \text{Ex. In} = (670 - 15) / 670 = 97,8\%$$\% \text{Ex. Fe} = (2,97 - 2,60) / 2,97 = 12,5\%$

ANÁLISE DE RESULTADOS

CORRIDA C6

Valores Médios das Vazões e Resultados analíticos

Fluxo	Vazão(mL/min)	Teor de In(mg/L)	Teor de Fe(g/L)
Alimentação Aquosa	6,1	670	2,97
Alimentação Orgânica	4,1	-	-
Refinado	6,1	ND	2,42
Reextrato Aquoso	1,27	692	0,71
Orgânico Esgotado	1,25	-	0,15

*- Concentração inferior ao limite de detecção, 7mg/L

Balanço de Massa

Etapa de Extração	Etapa de Reextração
<ul style="list-style-type: none"> Alim.aquosa = refinado + org. carregado Cálculos dos teores de In e Fe no orgânico. carregado: $\text{Índio : } 6,1 \times 670 = 6,1 \times 7 + 4,1 \times \text{In};$ $\text{In} = 987 \text{ mg/L}$ $\text{Ferro : } 6,1 \times 2,97 = 6,1 \times 2,42 + 4,1 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = 0,86 \text{ g/L}$ Cálculo do rendimento de extração: $\% \text{Ex. In} = (670-7)/670 = 99\%$ $\% \text{Ex. Fe} = (2,97-2,42)/2,97 = 17,7\%$ 	<ul style="list-style-type: none"> Org. carregado = reextrato + Org. esgotado Cálculos dos teores de In e Fe no orgânico esgotado: $\text{Índio : } 1,25 \times 987 = 1,27 \times 692 + 1,25 \times \text{In}$ $\text{In} = 284 \text{ mg/L}$ $\text{Ferro : } 1,25 \times 0,86 = 1,27 \times 0,71 + 1,25 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = 0,14 \text{ g/L}$ Cálculo do rendimento de reextração: $\% \text{Rex. In} = (1,27 \times 692) / (1,25 \times 987) = 71,2\%$ $\% \text{Rex. Fe} = (1,27 \times 0,71) / (1,25 \times 0,86) = 83,9\%$

ANÁLISE DE RESULTADOS

CORRIDA C5 (Somente etapas de extração e lavagem)

Valores Médios das Vazões e Resultados analíticos

Fluxo	Vazão(mL/min)	Teor de In(mg/L)	Teor de Fe(g/L)
Alimentação Aquosa	6,1	670	2,97
Alimentação Orgânica	4,1	-	-
Refinado	6,1	ND*	2,42
Ácido de lavagem	1,26	267	0,27
Orgânico após lavagem	1,25	-	-

*- Concentração inferior ao limite de detecção, 7mg/L

Balanço de Massa

Etapa de Extração	Etapa de Lavagem
<ul style="list-style-type: none"> Alim.aquosa = refinado + org. carregado Cálculos dos teores de In e Fe no orgânico carregado: $\text{Índio} : 6,1 \times 670 = 6,1 \times 7 + 4,1 \times \text{In};$ $\text{In} = 987 \text{ mg/L}$ $\text{Ferro} : 6,1 \times 2,97 = 6,1 \times 2,42 + 4,1 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = 0,86 \text{ g/L}$ Cálculo do rendimento de extração: $\% \text{Ex. In} = (670 - 7) / 670 = 99\%$ $\% \text{Ex. Fe} = (2,97 - 2,42) / 2,97 = 17,7\%$ 	<ul style="list-style-type: none"> Org. carregado = Ef. lavagem + Ef. orgânico Cálculos dos teores de In e Fe no efluente orgânico de lavagem: $\text{Índio} : 1,25 \times 987 = 1,26 \times 267 + 1,25 \times \text{In}$ $\text{In} = 718 \text{ mg/L}$ $\text{Ferro} : 1,25 \times 0,86 = 1,26 \times 0,27 + 1,25 \times \text{Fe}$ $\text{Fe} = 0,59 \text{ g/L}$ Cálculo do rendimento de lavagem: $\% \text{Lav. In} = (1,26 \times 267) / (1,25 \times 987) = 27,3\%$ $\% \text{Lav. Fe} = (1,26 \times 0,27) / (1,25 \times 0,86) = 31,6\%$